

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Aus der Kolloid-Abteilung des Instituts für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Scheele, W. und Th. Timm, Beziehungen zwischen Fließverhalten und Hochelastizität bei Polymerisaten (mit 2 Abb.) 129

Manegold, E. (Höxter/W.), Über Kapillaren, Kapillarsysteme und Kapillarität XXII/5: Die Bedeutung der Donnan-Sperre für den Korrosionsschutz durch polare Deckschichten und für die substantive Färbung (mit 11 Abb.) 135

Wirth, J. K. † (Bad Doberan), Über die Leistungsprojektion bei Membranen und Diaphragmen (mit 8 Abb.) 147

Aus der Forschungsanstalt für landwirtschaftliche Gewerbepflege, Gengen a. d. Brenz

Schmalfuß, H., mitbearb. von H. Schoppe u. R. Recke, Über die Fähigkeit von Zuckerlösungen, in Gegenwart geeigneter Kolloide Gasbläschen zu halten 161

Wissenschaftliche Kurzmitteilungen

Altenburg, K. (Leipzig), Der Einfluß des Ultraschalls auf die Flüssigkeitsstruktur . . . 170

Tagungsberichte

Beyer, E. (Göttingen), Bericht über die Tagung der Faraday Society in Reading vom 22. bis 24. September 1949: Chromatographie 171

Bücherbesprechungen 176

Referate:

I. Grenzschichtforschung 179

II. Film- und Fadenforschung 180

III. Kolloidforschung 180

IV. Methoden, Apparate, Analyse 181

VI. Biochemie und Medizin 182

VII. Technische Kolloidforschung 184

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Altenburg, K. (Leipzig), Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten.
 Brintzinger, H. und H. Wolff (Heidenheim/Brenz), Untersuchungen über die Erhöhung der Wasser- und Kochbeständigkeit von Kasein- und anderen Eiweißlastern.
 —, Quellen und Lösen von Kasein
 Deuel, H. und W. Eggenberger (Zürich), Über die Bildung von Rektangeln auf kaltem Wege.
 Götze, E. K. (Düsseldorf), Der Einfluß von Kolloidelektrolyten auf die Quellung isolierter Epidermis.
 Hosemann, R. (Treysa-Hephata), Röntgeninterferenzen an kolloiden Systemen.
 Jost, W. (Marburg), Chemische Kinetik der Bakterienzelle.
 King N. (Malmö), Die physikalische Struktur der Milch und der Milchprodukte.
 Küster, E. (Gießen), Raphael Eduard Liesegang.
 Lange, H. (Düsseldorf), Massenwirkungsgesetz auf die Mizellenbildung in Kolloidelektrolytlösungen.
 Leichter, H. (Clausthal-Zellerfeld), Zur Phänomenologie der Kryolyse.

Manegold, E. (Hörxter), Schaum.
 —, Freie und erzwungene Schwebungen.
 Metzger, G. und F. Sauerwald (Halle), Beobachtungen über die mechanischen Eigenschaften von Perlon.
 Pfeiffer, H. H. (Bremen), Quantitative Untersuchungen des Rheodichroismus an Protoplasma.
 Schwaben, R. und H. Umstätter (Berlin), Strukturmechanik rheonomer Systeme XVI: Zur rheologischen Theorie der Lagerreibung.
 Stenger, E. (Kreuzwertheim), Raphael Eduard Liesegang und die Photographie.
 Thiele, H. und H. Mücke (Kiel), Über Ionotropie (Einfluß der Mizellen).
 Walther, H. (Leipzig), Zur Analyse dielektrischer Dispersionskurven bituminöser Stoffe.
 Wolf, F. und F. Sauerwald (Halle), Oberflächenspannungsmessungen: Über Versuche an der Blasendruckmethode im Falle schlechter Benetzung.
 Wunderly, Ch. (Zürich), Über lipophile Eigenschaften der Serumproteine (Modellversuche zur biologischen Elution).
 Zahn, H. (Heidelberg), Zur Superkontraktion von Keratinfasern.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. **Abbildungen** können nur Aufnahmen finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzmitteilungen und Tagungsberichte sind an Herrn **Prof. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburgerstr. 12**, Bücherbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen, sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krodorf bei Gießen** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82**.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a.M.-Griesheim, Einbaumstraße 2**, Telefon 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West, Georg Speyerstraße 76**, Fernruf 75036 (Postcheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a.M., können auf nachstehende Konten geleistet werden
 Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Frankfurt a.M. Nr. II 49829

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a.M. — Lizenz Nr. US-W-2040
 Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Professor Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
 Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany

Aus der Kolloid-Abteilung des Institutes für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Beziehungen
zwischen Fließverhalten und Hochelastizität bei Polymerisaten

Von Walter Scheele und Thies Timm

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Februar 1950)

Kürzlich haben wir eine Abhandlung veröffentlicht, die sich mit der Temperaturabhängigkeit der Gestalt von Fließkurven nicht-Newtonscher Systeme beschäftigt¹⁾). Das sehr wesentliche Ergebnis der nur kurzen Mitteilung bestand darin, daß der Exponent n in der für nicht-Newton'sche Körper in größerem Schubspannungsbereich gültigen Beziehung $v = k\tau^n$ mit der Temperatur durch ein deutlich ausgeprägtes Maximum geht, zu dessen beiden Seiten er sich linear sowohl bei sehr hohen als auch sehr tiefen Temperaturen dem Wert 1 nähert. Wir bringen mit Tabelle I einiges Versuchsmaterial, aus dem das Gesagte hervorgeht.

Tabelle I

Exponent n bei einem Polyvinylazetat (B 60) in Kombination mit Sulfonamidderivaten.

T in °C	Exponent n							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
62,5	—	—	—	—	—	—	—	1,43
60,0	1,22	—	—	—	—	—	—	1,45
57,5	1,42	—	—	—	—	—	—	—
55,0	1,52	1,40	1,33	—	1,36	—	—	1,60
52,5	—	—	—	—	—	—	—	1,69
50,0	1,75	1,63	1,47	1,47	1,59	1,22	1,22	1,91
47,5	—	—	—	1,61	—	—	1,58	1,83
45,0	1,77	1,70	1,77	1,66	1,87	1,50	1,68	1,66
42,5	—	—	—	1,67	—	—	1,81	—
40,0	1,00	1,54	1,32	1,64	1,49	1,66	1,96	—
37,5	—	—	—	—	—	—	1,78	—
35,0	—	1,27	1,03	1,35	—	1,62	1,64	—
32,5	—	—	—	—	—	1,47	—	—
30,0	—	—	—	—	—	1,14	—	—

¹⁾ W. Scheele u. Th. Timm, Z. Naturforsch. 4a, 639 (1949).

- I B 60 + p-Toluolsulfanilid + m-Sulfamidobenzolsulftoluidid ($8,88 \cdot 10^{-2}$ Mole)
- II B 60 + p-Sulfamidobenzoesäurebutylester + p-Toluolsulfanilid ($9,92 \cdot 10^{-2}$ Mole)
- III B 60 + Methylenverbindung des Sulfamidobenzoesäurepropylesters
- IV B 60 + p-Toluolsulfanilid + Toluolsulf- α -naphthylamid ($9,24 \cdot 10^{-2}$ Mole)
- V B 60 + p-Toluolsulfanilid + Toluolsulf- β -naphthylamid ($9,24 \cdot 10^{-2}$ Mole)
- VI B 60 + p-Toluolsulfanilid + p-Benzolsulftoluidid ($10,72 \cdot 10^{-2}$ Mole)
- VII B 60 + p-Toluolsulfanilid ($10,72 \cdot 10^{-2}$ Mole)
- VIII B 60 + p-Toluolsulfanilid + p-Sulfamidobenzolsulfanilid + Benzolsulftoluidid + Benzolsulfamidobenzoesäure + Toluolsulf- α -naphthylamid ($9,82 \cdot 10^{-2}$ Mole).

I.

Wir wollen in den folgenden Ausführungen den Versuch unternehmen, dieses experimentelle Ergebnis eingehender zu interpretieren und es mit den heute herrschenden Ansichten über das deformationsmechanische Verhalten hochpolymerer Verbindungen in Einklang zu bringen. In einigen Veröffentlichungen²⁾ haben wir schon kurz auf die grundsätzlichen Vorstellungen hingewiesen, die wir über das Zustandekommen des Maximums der Temperaturfunktion des Exponenten n entwickelt haben, und angedeutet, daß wir das Zusammenwirken zwischen mikro- und makro-Brownscher Bewegung der Fadenmoleküle dafür verantwortlich zu machen geneigt sind. Damit unternehmen wir den Versuch, unser Versuchsergebnis der von W. Kuhn³⁾ ent-

²⁾ W. Scheele, Farben — Lacke — Anstrichstoffe 1950, Heft 2; W. Scheele, Kolloid-Z. 115, 1—3, 113 (1949).

³⁾ W. Kuhn, Z. angew. Chem. 49, 858 (1936); 51, 640 (1938); 52, 289 (1939); Z. phys. Chem. Abt. B, 42, 1 (1939), dort auch weitere diesbezügliche Literatur; W. Kuhn, in „Zur Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren“ (Berlin 1937), S. 180.

wickelten Theorie der Hochelastizität von Kettenpolymerisaten unterzuordnen und machen uns also seine Beschreibung des elastisch-plastischen Verhaltens von Verbindungen mit langen Fadenmolekülen zu eigen.

Bevor wir uns nun eingehender über die Deutung des Maximums der Temperaturfunktion des Exponenten n äußern, bringen wir im folgenden Abschnitt einige wesentliche, für die hier zu diskutierenden Zusammenhänge unentbehrliche Folgerungen, zu denen die Kuhn'schen Gedanken und Berechnungen führen, in Erinnerung.

1. Das augenfällige elastische Verhalten der hochpolymeren Verbindungen, nämlich die bei ihnen in einem bestimmten Temperaturbereich beobachtbare und je nach ihrer speziellen chemischen Konstitution mehr oder weniger ausgeprägte Hochelastizität ist an das Vorhandensein extrem langer Fadenmoleküle mit mehr oder weniger ungehinderter, im Idealfall aber gänzlich freier Drehbarkeit der Valenzen gebunden.

2. Die Gestalt eines isoliert gedachten, kräftefreien Fadenmoleküls ist eine Frage der wahrscheinlichsten Anordnung der Molekülteile (Atome $\rightarrow$ Struktureinheiten $\rightarrow$ Kettensegmente). Berechnungen führen zu einer statistischen Knäuelgestalt als der am häufigsten auftretenden Form der Kettenmoleküle.

3. Im kompakten Polymerisat ist ein ins Auge gefaßtes Fadenmolekül mit seinesgleichen vielfach verhakt und verfilzt.

4. Der spezielle innere Aufbau von Kettenpolymerisaten gibt zu der Annahme Veranlassung, daß grundsätzlich zwei Arten molekularer Bewegungsvorgänge in einem Polymerisat möglich sein werden, nämlich die als mikro- und makro-Brown'sche Bewegungen bezeichneten Konstellationsänderungen bei Fadenmolekülen, die zwei spezifische Zusammenhaltsmechanismen repräsentieren*).

5. Unter der mikro-Brown'schen Bewegung versteht man durch Einwirkung äußerer

Kräfte hervorgerufene Gestaltänderungen eines Makromoleküls in kleineren Bereichen, die insgesamt keine Verlagerung des Molekülschwerpunktes zur Folge haben.

6. Unter der makro-Brown'schen Bewegung versteht man durch deformierende Kräfte hervorgerufene Gestaltsänderungen der Makromoleküle in größeren Bereichen relativ zu ihrer Umgebung. Sie sind mit einer Verschiebung des Molekülschwerpunktes verbunden.

7. Den beiden grundsätzlichen, durch mikro- und makro-Brown'sche Bewegung gekennzeichneten Zusammenhaltsmechanismen müssen auch zwei Relaxationszeiten zugeschrieben werden. Sie sind mit der Temperatur stark veränderlich. Ihnen entsprechen aber auch zwei Elastizitätsmodule; und diese sind mit der Temperatur praktisch unveränderlich.

8. Bei tiefen Temperaturen sind mikro- und makro-Brown'sche Bewegung „eingefroren“, d. h. ihre Relaxationszeiten sind außerordentlich groß, praktisch unendlich groß und jedenfalls viel größer als die Dauer praktischer Deformationsversuche. Ein Polymerisat verhält sich dann wie ein fester Körper mit hohem Elastizitätsmodul.

9. Bei sehr hohen Temperaturen sind mikro- und makro-Brown'sche Bewegung völlig frei, d. h. die Relaxationszeiten sind sehr klein, praktisch unendlich klein und jedenfalls viel kleiner als die Dauer praktischer Deformationsversuche. Ein Polymerisat verhält sich dann wie eine Flüssigkeit.

10. Dazwischen gibt es einen Temperaturbereich, innerhalb dessen die eine Relaxationszeit sehr groß und die andere sehr klein ist, beide Relaxationszeiten sich also um Größenordnungen unterscheiden. Einer der beiden Zusammenhaltsmechanismen ist dann „eingefroren“, während der andere frei ist. Bei einem Kettenpolymerisat muß man in Sonderheit annehmen, daß die mikro-Brown'sche Bewegung völlig frei bleiben kann, während die makro-Brown'sche praktisch eingefroren ist. Unter diesen Bedingungen zeigt ein Polymerisat Hochelastizität, d. h. kautschukartiges Verhalten.

11. Wird das deformationsmechanische Verhalten eines Polymerisates nur durch die hier diskutierten Konstellationsänderungen bestimmt und können durch Kraftfelder eventuell vorhandener Dipol-Gruppen erzeugte zusätzliche Einflüsse auf die Molekular-Bewegungen vernachlässigt werden, so liegt der Fall der idealen Kautschukelastizität vor.

*) Wir wollen darauf hinweisen, daß wir in dieser Abhandlung immer nur von zwei Zusammenhaltsmechanismen sprechen wollen. Das geschieht lediglich zur Vereinfachung der Schilderungen. Tatsächlich aber muß man mit W. Kuhn ein ganzes „Spektrum“ von Relaxationszeiten annehmen, wobei die einzelnen mehr oder weniger breiten „Banden“ Gruppen von Zusammenhaltsmechanismen ein und desselben Typs entsprechen. (Vgl. dazu auch E. Jenckel, J. Makrom. Chem. 1, 203 ff. [1944]; T. Alfrey, Mech. Behavior of High Polymers [New York 1948], S. 127 ff.).

12. Im übrigen ist das Verhalten eines Polymerisates gegenüber deformierenden Kräften von der Dauer des Versuches abhängig. Würde man z.B. im Stande sein, auf eine Flüssigkeitsoberfläche eine Kraft in einer Zeit zur Einwirkung zu bringen, die mit der Relaxationszeit konkurriert oder kleiner als diese ist, so würde man den Eindruck gewinnen, als habe man es mit einem festen Körper zu tun. Der Elastizitätsmodul wäre dann gleich dem am amorphen Glas bei tiefen Temperaturen gemessenen.

II.

Nach diesen einführenden Bemerkungen schildern wir zunächst den generellen Verlauf der Fließkurven nicht-Newton'scher Systeme und knüpfen daran unsere Betrachtungen über die Temperaturfunktion des Exponenten n .

Zunächst sei festgestellt, daß es eine Reihe von Polymerisaten gibt, die in einem bei konstant gehaltener äußerer Schubspannung ausgeführten Deformationsversuch eine stationäre, d.h. nach Ablauf einer Anlaufperiode (negative Deformationsbeschleunigung) konstante Deformationsgeschwindigkeiten zeigen. Es sei ferner bemerkt, daß es aber auch eine Reihe von Polymerisaten gibt, bei denen die Einstellung der stationären Deformation im Experiment nicht oder nur äußerst schwierig erreicht wird. Es läßt sich übersehen, daß in solchem Falle die Deformationsgeschwindigkeit u.U. — nämlich bei praktisch unendlich langer Anlaufperiode — auf den Wert Null herabsinken kann. Wir sprechen hier aber von Vorgängen, bei denen die stationäre Deformationsgeschwindigkeit unbedingt nachweisbar ist, die Verformung selber bei jeder angelegten Schubspannung — je nach Versuchsdauer — jeden beliebigen Betrag annehmen kann. Man spricht gerne von Fließerscheinungen und verbindet damit die Vorstellung eines irreversiblen Prozesses. Doch muß man wissen, daß selbst dann, wenn ein Deformationsvorgang hohe reversible Anteile enthält, er mit sehr geringer, aber konstanter Geschwindigkeit verlaufen kann, so daß der Eindruck entsteht, als handle es sich um eine „plastische“ d.h. bleibende Verformung. Tatsächlich pflegt die Verformung nach Aufheben der angelegten Schubspannung im allgemeinen entweder ganz oder jedenfalls teilweise langsam rückläufig

zu werden*). Diese „Nachwirkungen“ sind aber bei Newton'schen Systemen praktisch nicht vorhanden. Dieser Sachverhalt legt nahe, statt von „Fließgeschwindigkeit“ besser von Deformationsgeschwindigkeit zu sprechen, also einen allgemeineren Begriff zu benutzen.

In einem Schubspannungsbereich von etwa 1 kg/cm^2 als Mindest-Schubspannung bei höheren Temperaturen bis zu 75 kg/cm^2 als maximale Schubspannung bei tiefen Temperaturen lassen sich nach unseren bisherigen, immerhin recht umfangreichen Erfahrungen die Fließkurven nicht-Newton'scher Systeme durch die Beziehung $v = k\tau^n$ beschreiben (v = Deformationsgeschwindigkeit in cm/sec , τ = Schubspannung in kg/cm^2). Bei doppeltlogarithmischer Darstellung sind die Fließkurven Geraden, deren Richtungskonstanten durch n gegeben werden. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich nun auf jene Bereiche der Fließisothermen, für die n in dem jeweils betrachteten Meßbereich unter allen Umständen konstant und sicherlich größer als 1 ist. Wir behandeln also den experimentell noch am besten zugänglichen Teil der Fließkurven nicht-Newton'scher Systeme, wo die Durchbiegung der Kurven ganz augenfällig ist. Die Analyse dieses Teiles nicht-Newton'scher Fließisothermen ergibt nun das erwähnte Maximum der Temperaturfunktion des Exponenten n . Dabei sei noch hervorgehoben: Obwohl die doppeltlogarithmischen Fließisothermen ihre Richtungskonstante mit der Temperatur in dem Sinne ändern, daß sich der Exponent n sowohl bei sehr hohen als auch sehr tiefen Temperaturen dem Werte 1 nähert, während dazwischen das Maximum auftritt, bleibt n bei ein und derselben Temperatur in größerem Schubspannungsbereich kon-

*) Auf die Bedeutung der „Nachwirkungen“ bei Fließvorgängen nicht-Newton'scher Körper hat R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden u. Leipzig 1938), S. 154, hingewiesen. Er schreibt im Zuge einer Diskussion über das Verhalten eines Polystyrol im Williams-Plastometer: „Dieser Abnahme von n geht eine Abnahme der Thermo-Rückfederung parallel, die wiederum zeigt, daß die Elastizität bei der Erscheinung des Quasifließens eine große Rolle spielt“. Der Begriff „Quasifließen“, der von W. Scheele u. Mitarbeitern früher auch verwendet wurde [Kolloid-Z. 103, 1 (1943); 105, 209 (1943) sowie 108, 44 (1944)] ist gleichbedeutend mit „nicht-Newton'sches Fließen“, welchen Begriff wir neuerdings vorziehen (Z. Naturforsch. 4a, 433 (1949) sowie Kolloid-Z. 114, 73 (1949). Die von R. Houwink für Polystyrol angeführten Werte des Exponenten n können wir bestätigen.

stant**). Diese Feststellung berechtigt uns, das Maximum des Exponenten n einer eingehenderen Diskussion zu würdigen.

Schon R. Houwink⁴⁾ hat auf die Bedeutung hingewiesen, die einer Analyse der Temperaturfunktion von n zukommen muß. Houwink nimmt an, daß der Exponent n — da er mit steigender Temperatur abnimmt — sicherlich bei hohen Temperaturen den Wert 1 annimmt, und das System in ein Newtonsches übergeht. Wir schließen uns dieser Auffassung an, weisen jedoch darauf hin, daß der experimentelle Nachweis des Newtonschen Gebietes bei hohen Temperaturen nicht selten eine Frage der thermischen Stabilität des untersuchten Stoffes sein wird. Wir nehmen also (Abb. 1) bei hohen Temperaturen (kleine Werte von $1/T$) einen Temperaturbereich an, innerhalb dessen $n = 1$ ist. Wenn wir nun die Temperatur sukzessive erniedrigen, werden alle im Abschnitt I beschriebenen und diskutierten Vorgänge sich abspielen. Sie werden auch den stationären Deformationsprozeß bestimmen. Daher bringen wir mit den folgenden Ausführungen das Maximum der Temperaturfunktion von n unmittelbar mit den Kuhn'schen Vorstellungen in Zusammenhang.

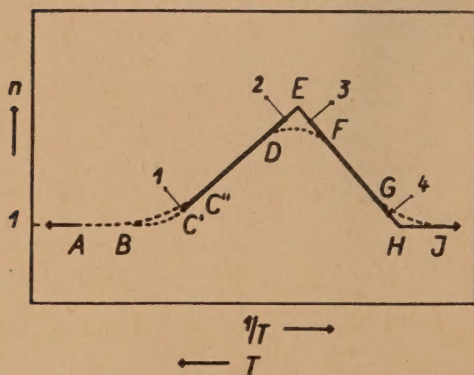


Abb. 1 Schematische Darstellung der Temperaturfunktion des Exponenten n der für nicht-Newton'sche Systeme gültigen Beziehung $\eta = k\eta n$. Die zwischen 1 und 2 sowie 3 und 4 liegenden Kurvenstücke sind durch experimentelle Erfahrungen gesichert.

***) Dieses Ergebnis halten wir für wichtig. Wir werden nämlich in einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit in einem anderen Zusammenhang nochmals auf den allgemeinen Habitus der Fließkurven zu sprechen kommen. Wir wollen dann zeigen, daß es sowohl bei sehr kleinen als auch sehr großen Schubspannungen einen Bereich geben wird, in dem $n = 1$ angenommen werden muß.

⁴⁾ R. Houwink: Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden u. Leipzig 1938). S. 154 ff.

Bei hohen Temperaturen ist $n = 1$, weil beide Zusammenhaltsmechanismen (mikro- und makro-Brown'sche Bewegung) „frei“ sind. Ihre Relaxationszeiten sind außerordentlich klein, praktisch unendlich klein und jedenfalls um Größenordnungen kleiner als die Zeitdauer praktischer Deformationsversuche. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten der beiden Zusammenhaltsmechanismen wird auch der Deformationstyp sich ändern, wenn nunmehr im Zuge der Temperaturerniedrigung die beiden Relaxationszeiten nacheinander durch die „Zeitskala“ des Versuches hindurchwandern*). Unter Berücksichtigung der in Abschnitt I gemachten Ausführungen wird man auch so sagen können: Bei Erniedrigung der Temperatur wird zunächst der alle makro-Brown'schen Bewegungen zusammenfassende Zusammenhaltsmechanismus „einfrieren“. Wir möchten nun meinen, daß — so lange makro-Brown'sche Bewegungen „einfrieren“ und damit „festgelegt“ werden, während mikro-Brown'sche Konstellationsänderungen unverändert „frei“ sind — der Exponent n ansteigt. Hierbei muß die Frage, ob der Anstieg von n längs ABC', ABC'' oder einem noch anderen Kurvenzug verläuft, ob also ein mehr oder weniger ausgeprägtes Übergangsgebiet auftritt oder nicht, vorerst offen bleiben. Das dick ausgezogene lineare Kurvenstück zwischen 1 und 2 ist dagegen experimentell gesichert. Wir folgern weiter: Wenn nun immer nur die makro-Brown'sche Bewegung „einfriert“, während die mikro-Brown'schen Bewegungen ungehindert und unverändert „frei“ bleiben, müßte der Exponent n mit steigendem $1/T$ außerordentliche Werte annehmen, ja, er müßte im Falle der idealen Kautschukelastizität (W. Kuhn) mit immer zunehmender Temperaturerniedrigung dem Werte ∞ zustreben. Der Körper sollte immer hochelastischer werden, während bleibende Deformationen endlich überhaupt nicht mehr auftreten, alle Verformungen vielmehr reversibel und äußerst schnell verlaufen. Die Erfahrung lehrt aber, daß Hochelastizität immer an ein bestimmtes Temperaturgebiet gebunden ist und ein kau-

*) Wir sprechen in diesem Zusammenhang von der „Zeitskala“, ein Begriff, der auch anderweitig gebraucht wird. Es scheint uns nämlich angebracht im vorliegenden Fall einen allgemeineren Ausdruck zu verwenden, da es schwer zu sagen ist, was man bei einem je nach der angelegten Schubspannung mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufenden Deformationsvorgang unter der Versuchsdauer verstehen soll (vgl. auch Abschnitt III).

tschukartiges Polymerisat sowohl bei Temperaturerniedrigung als auch bei Temperaturerhöhung seine Hochelastizität schließlich völlig verliert und in einen zähen, endlich auch spröden bzw. in einen hochviskosen sowie „plastischen“ Körper übergeht, ein Vorgang, dessen Verlauf im Einzelnen auch von der speziellen Beschaffenheit des untersuchten Polymerisates (chemische Konstitution, Gestalt und Größe der Moleküle usw.) abhängen wird. Wir schließen nun weiter: Daß der Exponent n nicht unbegrenzt zunimmt — wie das Experiment zeigt — findet unbedingt damit seine Erklärung, daß auch einmal die mikro-Brown'sche Bewegung „einzufrieren“ beginnt. Da wir nun unterstellen wollen, daß n nur so lange größer als 1 ist, als einer der beiden Zusammenhaltsmechanismen noch „frei“, während der andere schon „eingefroren“ ist, wird n durch das Maximum gehen, also schließlich wieder abnehmen und nunmehr auch nach tiefen Temperaturen hin den Wert 1 erreichen, wenn nämlich die mikro-Brown'sche Bewegung völlig „eingefroren“ ist. Wiederum können wir vorerst nicht entscheiden, ob (Abb. 1) die Temperaturfunktion des Exponenten n bei tiefen Temperaturen längs dem gestrichelten Kurvenzug GJ oder längs GHJ verläuft. Doch ist das ausgezogene, lineare Stück des Kurvenastes zwischen 3 und 4 experimentell gesichert. Wir wollen auch keine Entscheidung über die Beschaffenheit des Maximums im Einzelnen treffen, d. h. wir lassen es zunächst dahingestellt, ob es sehr spitz (Kurvenzug DEF) oder aber mehr oder weniger abgerundet ist (Kurvenzug DF, gestrichelt), wie wir überhaupt der Auffassung sind, daß die Breite des nicht-Newton'schen Gebietes (etwa durch die Spanne zwischen H und C' gegeben) sowie die Höhe des Maximums von Fall zu Fall verschieden und also stoff-spezifisch sein werden.

Da nun W. Kuhn das Temperaturgebiet der an einem Polymerisat beobachteten Kautschukelastizität mit dem Auftreten zweier grundsätzlicher Zusammenhaltsmechanismen sehr unterschiedlicher Relaxationszeiten erklärt, wir weiterhin das Maximum der Temperaturfunktion des Exponenten n mit den Vorstellungen von W. Kuhn über das Zustandekommen der Hochelastizität vereinen können, dürfen wir sagen, daß das Temperaturgebiet, in dem n größer als 1 gefunden wird und ein deutliches Maximum zeigt, das Gebiet der Hochelastizität ist. Gleichzeitig können wir folgern, daß das nicht-

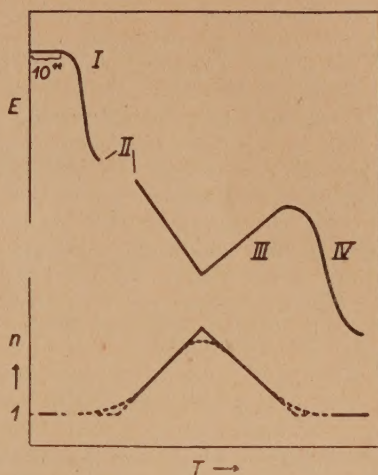


Abb. 2 Temperaturfunktion des Exponenten n schematisch in Anlehnung an experimentelle Erfahrung mit Polyvinylacetaten (unterer Kurvenzug) und Temperaturfunktion des Elastizitätsmoduls bei Kautschuk nach W. Kuhn (oberer Kurvenzug I-II-III-IV)

Newton'sche Fließen ($n > 1$) grundsätzlich die gleiche Ursache haben wird wie die Hochelastizität.

III.

In einer längeren Abhandlung über die Hochelastizität von Kettenpolymerisaten hat W. Kuhn⁵⁾ den Verlauf der Temperaturabhängigkeit des elastischen Verhaltens, wie er sich für Kautschuk auf Grund von Überlegungen sowie nach Berechnungen und Beobachtungen darstellt, beschrieben (Kurvenzug I-II-III-IV in Abb. 2). Obwohl nun aber unsere rheologischen Untersuchungen an Polyvinylacetaten ausgeführt wurden, glauben wir dennoch darauf hinweisen zu sollen, daß möglicherweise zwischen der Temperaturfunktion des Gesamt-E-Moduls und dem Maximum der Temperaturfunktion des Exponenten n ein Zusammenhang besteht; denn wir möchten meinen, daß es sich dabei um grundsätzliche Phänomene handeln wird, die bei Stoffen, die in einem bestimmten Temperaturgebiet Hochelastizität zeigen — mehr oder weniger deutlich ausgeprägt — immer auftreten werden. Wir diskutieren daher kurz in Anlehnung an die diesbezüglichen Ausführungen von W. Kuhn die Abhängigkeit des Gesamt-Moduls bei Kautschuk von der Temperatur.

Bei tiefen Temperaturen, bei denen mikro- und makro-Brown'sche Bewegungen

⁵⁾ W. Kuhn, Z. phys. Chem. Abt. B, 42, L (1939).

eingefroren sind, wird der Gesamt-E-Modul zu etwa 10^{11} dyn/cm² gefunden. Er nimmt nun mit steigender Temperatur in dem Maße ab wie die mikro-Brown'schen Bewegungen frei werden. Das geschieht in dem Augenblick, in welchem die Relaxationszeit des mikro-Brown'schen Zusammenhaltsmechanismus die „Zeitskala“ der Versuche erreicht und sie unterschreitet. Von dem Vorgang gewinnt man eine anschauliche Vorstellung durch einige leichte Rechnungen: für den beobachtbaren Gesamt-E-Modul, E_{12} , gilt nämlich nach W. Kuhn die Gleichung

$$E_{12} = E_{01} e^{-t/\lambda_1} + E_{02} e^{-t/\lambda_2} \quad (1)$$

In (1) sind E_{01} und E_{02} die bei unendlich schnell erfolgender Deformation beobachtbaren Elastizitäts-Teilmodule der mikro-Brown'schen ($E_{01} = 10^{11}$ Dyn/cm²) und makro-Brown'schen ($E_{02} = 2 \cdot 10^6$ Dyn/cm²) Bewegung mit ihren Relaxationszeiten λ_1 und λ_2 ; t bedeutet die Versuchsdauer. Nimmt man nun eine konstante Versuchszeit t an (z. B. $t = 10^{-1}$ sec) und läßt man λ_1 eine Reihe von Werten (sowohl größer als auch kleiner als t) annehmen, während man für $\lambda_2 = \infty$ setzt, so sieht man, daß E_{12} in dem Augenblick abnimmt, wo λ_1 die Versuchszeit t erreicht und weiterhin unterschreitet. Man sieht ferner, daß dabei der Gesamt-Modul auf den Wert von E_{02} herabsinken kann, so lange λ_2 unendlich groß angenommen werden darf. Wir beschreiben auf diese Weise den Teil der Temperaturfunktion des Gesamt-Moduls E_{12} , der sich von I bis zum Minimum (Abb. 2) erstreckt, und möchten meinen, daß ihm der Anstieg der Temperaturfunktion des Exponenten n bis zum Maximum etwa entspricht. Wir müssen nun die Kurventeile III und IV der Temperaturfunktion des Gesamt-E-Moduls diskutieren. Sie schließen ein geringes Maximum ein. Längs IV erreicht auch die Relaxationszeit der makro-Brown'schen Bewegung die Versuchszeit t und unterschreitet sie dann, womit das Abklingen des Ge-

samt-Moduls auch in diesem Gebiete seine Erklärung findet. Es entspricht der Abnahme des Exponenten n nach höheren Temperaturen. Bei hohen Temperaturen haben sich — so kann man auch sagen — beide Teilmodule nach ganz außerordentlich kleinen Relaxationszeiten hin verschoben; sowohl die Hochelastizität als auch das nicht-Newtonsche Fließen werden nicht mehr beobachtet. — Wir finden nun in unserer Temperaturfunktion des Exponenten n kein Analogon zu dem geringen Anstieg des E-Moduls längs III, sagen uns aber selbst, daß bei der Unterschiedlichkeit der behandelten Polymerisate die Symbasie der Verhältnisse wohl kaum eine so weitgehende sein kann, daß selbst diese Einzelheiten ihre Parallelen finden müssen. Um so mehr aber muß auf die Bedeutung hingewiesen werden, die der Temperaturabhängigkeit des deformationsmechanischen Verhaltens in jedem Falle zukommt.

IV.

In der vorliegenden Abhandlung haben wir eine Deutung des Maximums der Temperatur-Abhängigkeit des Exponenten n in der Beziehung $v = k\tau^n$ versucht. Es ist klar, daß bei der Kompliziertheit der behandelten Frage unsere Interpretierung nicht vollständig sein kann. Wenn wir nämlich auch glauben, den Kern der Sache richtig zu beurteilen, so müssen doch viele Fragen, die auf der Hand liegen, zurzeit unbeantwortet bleiben, so u. a. auch die nunmehr so nahe liegende nach der quantitativen Verknüpfung des Exponenten n mit den Relaxationszeiten der auftretenden Zusammenhaltsmechanismen. Unsere Untersuchungen und theoretischen Betrachtungen werden daher auch fortgesetzt.

Unsere experimentellen Arbeiten wurden in der Nachkriegszeit durch die Arbeitsgemeinschaft der deutschen Kautschukindustrie gefördert und unterstützt. Wir sprechen dafür der Kautschukindustrie unseren verbindlichsten Dank aus.

Über Kapillaren, Kapillarsysteme und Kapillarität XXII/5

Die Bedeutung der Donnan-Sperre für den Korrosionsschutz durch polare Deckschichten und für die substantive Färbung

Von E. Manegold (Hörster)

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Dezember 1949)

Unter „Donnan-Behinderung“ versteht man eine durch elektrische Kräfte bedingte Diffusionsbehinderung von Ionen, die durch ein wasserhaltiges Kapillarsystem, dessen Wände durch Ionisation oder Ionenadsorption geladen sind, hindurchwandern.

Je nach dem Vorzeichen der Wandung kann sich diese Behinderung für Anionen oder Kationen mit abnehmender Elektrolytkonzentration bzw. Kapillarweite und mit wachsender Ladungsdichte bis zu einer unipolaren „Donnan-Sperre“ steigern und zwar sowohl für einwandernde wie auswandernde Ionen.

Handelt es sich um eine Wandsubstanz, die sich aus einer Mischung positiv und negativ geladener Volumelemente bzw. „Sperräume“ aufbaut, dann ist auch eine bipolare Donnan-Sperre für Anionen und Kationen zu erwarten.

Diese Donnan-Behinderung, die von verschiedenen Forschern an künstlichen und natürlichen Membranen und Folien eingehend experimentell und theoretisch untersucht wurde, besitzt eine große praktische und wissenschaftliche Bedeutung, die sich nicht nur auf die Permeabilitäts-Regulierung biologischer Membranen erstreckt, sondern auch auf die Ein- und Auswanderung von Ionen bei vielen technisch wichtigen Verfahren.

Von den letzteren sind hervorzuheben:

- die Dialyse, Elektrodialyse
- die Filtration, Elektrofiltration
- die Imprägnierung
- die Gerbung
- der Korrosionsschutz
- die substantive Färbung u.a.m.

Im Anschluß an frühere Mitteilungen und unter Berücksichtigung neuerer Arbeiten von Söllner, soll an dieser Stelle nur die Bedeutung der Donnan-Sperre für den Korrosionsschutz durch polare Deckschichten

und für die substantive Färbung kurz behandelt werden.

A. Korrosionsschutz durch polare Deckschichten

Wird irgendein Stoff mit einer Deckschicht überzogen, die den Träger gegen chemische oder elektrochemische Korrosion schützen soll, so wird man zunächst von dieser Schicht verlangen, daß ihr Hohlraumsystem so dicht ist, daß die angreifenden Teilchen aus räumlichen Gründen am Eintritt verhindert werden.

Diese Forderung ist streng genommen niemals zu verwirklichen, da selbst ein Idealkristall sich aus undurchdringlichen Atomen und durchdringlichen Zwischenräumen (Krafträumen) aufbaut.

In allen praktischen Fällen ist darüber hinaus stets mit dem Auftreten eines Kapillarsystems zu rechnen, das an feuchter Luft mit Wasser oder mindestens mit Wasserdampf gefüllt sein wird.

Bei allen Korrosionsvorgängen handelt es sich in der Regel um sehr verdünnte Elektrolytlösungen und bei den Schutzschichten meistens um Substanzen mit negativer Wandladung. Es ist also zu erwarten, daß diese Schutzschichten gegen die angreifenden Elektrolytlösungen eine starke Donnan-Behinderung gegen Anionen und somit einen kationenpermeablen Charakter aufweisen werden, der je nach der Weite der vorhandenen Kapillarräume erst bei höheren oder höchsten Elektrolytkonzentrationen verschwindet und der bipolaren Permeabilität Platz macht.

Fast alle Kapillarsysteme besitzen einen heterokapillaren Aufbau. Da unter sonst gleichen Verhältnissen die Größe des Dialysepentials von der Größe des Kapillarquerschnittes abhängt, entstehen während der Dialyse von Elektrolyten durch heterokapillare Deckschichten auch verschieden große Dialysepotentiale, die vagabundierende elektrische Kreisströme durch das Kapillarsystem hervorrufen müssen. Sie überlagern sich den Strömen, die bei elektrochemischer Korrosion durch Lokalelemente erzeugt werden, und bewirken zusammen

¹⁾ E. Manegold u. K. Kalauch, Kolloid-Z. 36, 93, 186, 313 (1939); 88, 257 (1939) dort auch Schrifttum; E. Manegold, Verfahrenstechn. Z. VDI-Beih. 1940, 124, 145, 176; Tagungsber. Binder u. Emulsionen 211 (1943); K. Söllner u. Mitarbeiter J. phys. chem. 49, 47, 171, 265 (1945); 50, 53, 470 (1946); 51, 299 (1946).

- einen Ausgleich von Konzentrationsunterschieden,
- einen elektroosmotischen Wassertransport,
- eine lokale Neubildung von Reaktionsprodukten, d. h. eine Neubildung von Konzentrationsdifferenzen, deren E.M.K. den erzeugenden Strom schwächt (Polarisation).

Diese drei Wirkungen werden zur Vereinfachung der nachfolgenden Betrachtungen stark in den Hintergrund treten.

Sehr zu beachten ist aber, daß in wässrigen Lösungen stets mit Neutralitätsstörungen zu rechnen ist, wenn bei dem Ionen-transport durch Membranen die Ionenbeweglichkeiten beim Eintritt und Austritt eine sprunghafte Änderung erfahren.

Ob dieser Ionentransport unter Wirkung einer Konzentrationsdifferenz oder einer Potentialdifferenz oder irgend einer anderen treibenden Kraft erfolgt, ist für das Auftreten der Reaktionsstörungen belanglos.

Die mehr oder weniger sprunghafte Änderung der Ionenbeweglichkeiten kann bedingt sein:

- durch eine konzentrationsunabhängige räumliche Behinderung in sehr engen Kapillarsystemen, die aus polarer oder unpolarer Substanz aufgebaut sind, oder
- durch eine konzentrationsabhängige Donnan-Behinderung in grob- und feinkapillaren Hohlsystemen, die aus ionogener polarer Substanz gebildet werden.

Diese Erscheinungen müssen demnach auch für den Korrosionsschutz durch Lacke und andere nichtmetallische Werkstoffe, sowie für den Mechanismus nichtmetallischer Sperr- und Deckschichten von großer Bedeutung sein.

Die Abb. 1 und 2 geben nach Sollner eine zwar grobe, aber sehr anschauliche Vorstellung über den Mechanismus der Donnan-Behinderung.



Abb. 1a Die ionogenen Gruppen an den Engpässen beherrschen den Durchtritt der Ionen: wenn keine räumliche Behinderung vorliegt können die Kationen die Engpässe passieren, während die Anionen elektrisch behindert bzw. blockiert werden. Für die Entstehung und Größe des gemessenen Dialysepotentials sind die Verhältnisse an den Engpässen maßgebend.

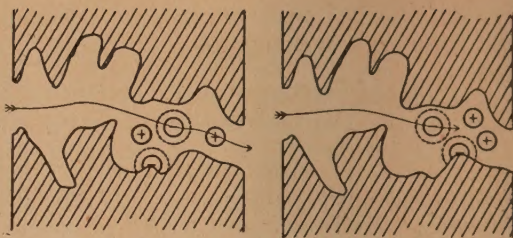


Abb. 1b Die ionogene Gruppe in einer Kanalausbuchtung übt keine wesentliche elektrische Behinderung auf das wandernde Anion aus. Abb. 1c Die ionogene Gruppe in einem Kanal-Engpaß übt eine konzentrationsabhängige elektrische Behinderung auf das wandernde Anion aus.

Abb. 1 Schematische Darstellung von Engpässen und Sperrräumen nach Sollner

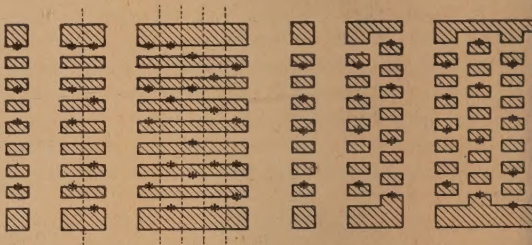


Abb. 2a Modell für ein elektrisch sperrbares Kapillarsystem aus diskreten Kanälen mit ortsfesten Wandoberflächen (Stern). Beim Unterschreiten einer kritischen Membrandicke wird die Membran an einzelnen Stellen „undicht“.

Abb. 2b Modell für ein elektrisch nicht sperrbares Kapillarsystem aus in sich zusammenhängenden Kapillarräumen. (Stark verzweigtes Kanalsystem bzw. Kugelschlüftung).

Abb. 2 Schematische Darstellung eines elektrisch sperrbaren und eines nicht sperrbaren Kapillarsystems nach Sollner

1. Schutz gegen chemische Korrosion

Im Bild 3 wird zunächst ein grober Überblick über die wesentlichen Erscheinungen gegeben, die sich beim Korrosionsschutz eines Metalls durch Deckschichten aus ionogen-polarer, aus apolarer und aus amphoterer Substanz erwarten lassen.

In allen Fällen können die Neutralkügel der Luft (O_2 , N_2 und H_2O) praktisch unbehindert in das wassergefüllte Kapillarsystem der Deckschicht eintreten und bis zum Metall vordringen, das oxydiert wird.

Die Rostbildung des Eisens ist nach Wiederholt³⁾ ein elektrochemischer Vorgang zwischen Eisen, Wasser und Sauerstoff, bei dem Lokalelemente auf der Eisenoberfläche, d. h. kristalline Bereiche edler (Graphit- und Eisenkarbid Kristallite) und unedler Natur (Ferrit-Kristallite), eine große Rolle spielen.

Je nachdem ob die Rostbildung in sauerstoffreichem oder in sauerstoffhaltigem Wasser auftritt, ist auch der Reaktionsmechanismus verschieden:

³⁾ W. Wiederholt, Die Technik 5, 217 (1947).

	Rostbildung in	
	sauerstofffreiem Wasser	sauerstoffhaltigem Wasser
Primär	$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + 2\text{H}$	
Sekundär	$3\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$	$4\text{Fe(OH)}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{FeO(OH)} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{FeO(OH)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Im Gegensatz zu den kompakten oxydischen Deckschichten des Chroms und Aluminiums sind die des Eisens porös.

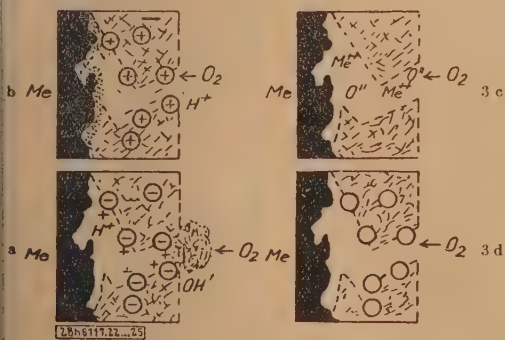
Man spricht von einem „passivierten“ oder „veredelten“ Metall, wenn es unter den gleichen chemischen oder elektrochemischen Bedingungen, bei denen es im normalen Zustand in Lösung geht, im passiven Zustand dieses Verhalten nicht oder im abgeschwächten Maße zeigt.

Abb. 3 schematisiert das unterschiedliche Verhalten polarer und apolarer Deckschichten bei chemischer Korrosion.

a) Kationenpermeable Deckschichten: Unipolare Donnan-Sperre für Anionen

Die durch Oxydation gebildeten Metallionen (Me^{++}) können vom Untergrund aus unbehindert in die Deckschicht eintreten und sich mit den beweglichen Kationen der ionogenen Membransubstanz austauschen.

Ebenso können aus der Luft irgendwelche Kationen (H^+ , Na^+ , NH_4^+ usw.) unter Kationenaustausch von der Deckschicht aufgenommen werden und bis zum Metall vordringen.



bb. 3a Kationenpermeable Schicht. $\text{Me} + \text{O} = \text{MeO}$. Für O^{--} und OH' gesperrt. Me^{++} gegen H^+ oder Na^+ austauschbar. Ausblüung von Me(OH)_2 . Bildung von H_2O oder NaOH zwischen Metall und Schutzschicht bewirkt Ablösung der Schutzschicht.

bb. 3b Anionenpermeable Schicht. $\text{Me} + \text{O} = \text{MeO}$. Für Me^{++} und H^+ gesperrt. O^{--} gegen OH' oder CO_3^{--} austauschbar. Reaktionsschicht zwischen Metall und Schutzschicht bewirkt Abspaltung der Schutzschicht.

bb. 3c Apolare Schicht. $\text{Me} + \text{O} = \text{MeO}$. Für Me^{++} , O^{--} , H^+ und OH' permeabel.

bb. 3d Amphotere Schicht. $\text{Me} + \text{O} = \text{MeO}$. Je nach Lage des elektrischen Punktes und des pH -Wertes der Umgebung wirkt die Schicht wie in a, b oder c. Andrang von H^+ macht die Schicht anionenpermeabel, von OH' kationenpermeabel.

bb. 3 Das Verhalten ionogen polarer und apolarer Deckschichten bei chemischer Korrosion nach Manegold u. Kalauch

Für sämtliche Anionen ist jedoch der Eintritt in die kationenpermeable Membran sowohl von der Luftseite wie der Metallseite her gesperrt: „Unipolare Donnan-Sperre für Anionen“.

Im Verlauf der Korrosion werden die Metallionen an die Oberfläche der Deckschicht gelangen und mit den dort vorhandenen Anionen (OH' , HCO_3' , Cl' usw.) unter Bildung der schwerstionisierbaren Verbindung reagieren: das Metallsalz blüht aus.

b) Anionenpermeable Deckschichten: Unipolare Donnan-Sperre für Kationen.

Die Metallionen können jetzt nicht in die Deckschicht eintreten, auch von der Luftseite her ist den Kationen durch Donnan-Behinderung der Eintritt gesperrt. Eintritt und Austausch ist nur für Anionen möglich. Demgemäß dringen von der Metallseite her die O^{--} -Ionen ein und tauschen sich mit den beweglichen Anionen der ionogenen Membransubstanz aus. Von der Luftseite her werden die dort vorhandenen Anionen (OH' , HCO_3' , Cl' usw.) unter Austausch aufgenommen.

Unter der Deckschicht reichern sich also schwer- und leichtlösliche Metallsalze an, die mit H_2 -Blasen durchmischt sind: „Untergrundrostung“.

Auf der Deckschicht können sich im allgemeinen nur leichtlösliche Salze bilden.

c) Korrosionsschutz durch apolare Deckschichten

Wenn keine räumliche Behinderung der Ionen vorliegt, ist die Deckschicht bipolarpermeabel, d.h. die Anionen und Kationen dringen sowohl von der Metallseite wie von der Luftseite her ohne Donnan-Behinderung in das Kapillarsystem ein und aus ihm heraus.

Schwerlösliche Metallverbindungen können sowohl auf dem Untergrund, auf der Oberfläche und innerhalb der Deckschicht zur Ablagerung kommen.

d) Korrosionsschutz durch amphotere Deckschichten: Amphotere Donnan-Sperre für Anionen oder Kationen.

Bei amphoteren Substanzen hängt die Größe und Richtung der Polarität von der Lage des isoelektrischen Punktes und vom pH der Umgebung ab.

Eine „amphoter-anionenpermeable“ Membran „wehrt sich“ gegen das Eindringen allzu vieler OH-Ionen, indem sie sich negativ auflädt und dadurch „amphoter-kationenpermeabel“ wird. Läßt der Andrang der OH-Ionen nach, so stellt sie sich wieder auf ihre normale Anionenpermeabilität ein.

Entsprechende Erscheinungen treten bei einer „amphot-kationenpermeablen“ Membran auf, wenn der Andrang von H⁺-Ionen zu groß wird.

Die amphoteren Membransubstanzen verbinden also mit den Eigenschaften der eindeutig polaren und der eindeutig apolaren Substanzen die zusätzliche Fähigkeit, je nach der Reaktion des Mediums den Eintritt und Durchtritt von H⁺- oder OH⁻-Ionen dosieren und sperren zu können.

Es ist deshalb verständlich, daß die amphoteren Membranen im Tier- und Pflanzenreich eine ausschlaggebende Rolle für die Regulierung des Ionen- und Wasserhaushalts spielen.

Alle geschilderten Wirkungsmöglichkeiten setzen die Anwesenheit von Wasser oder von Wasserspuren innerhalb der Schutzschicht voraus. Kann man die Anwesenheit von Wasser innerhalb der Schicht völlig vermeiden, so muß sich die Schutzwirkung vermutlich außerordentlich steigern lassen. Eine Erhöhung der wasserabweisenden Eigenschaft der äußersten Oberflächenschicht kann allein noch nicht den erwünschten Erfolg bewirken, sofern durch diese Schicht Wasserdampfmoleküle hindurchtreten und sich in den darunter liegenden wasseraffinen Schichten kondensieren können.

Die sichere Erkennung und Bestimmung von kleinsten Wasserspuren in Schutzschichten ist für die Korrosionsforschung von erheblicher praktischer und theoretischer Bedeutung.

2. Schutz gegen elektrochemische Korrosion

Für den Schutz gegen elektrochemische Korrosion ergeben sich Beziehungen, die mit der Theorie der Sperrschichten in einem gewissen Zusammenhang stehen.

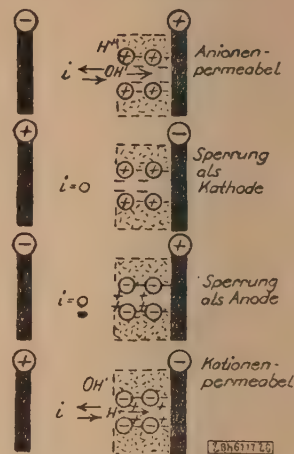


Abb. 4 Die Wirkung selektiv permeabler Sperrschichten nach Manegold $i =$ Stromdurchgang

a) Wird eine Elektrode von einer anionenpermeablen Schicht bedeckt, so wird sie als Kathode geschaltet, den Ionentransport sperren und ihn bei anodischer Schaltung gestatten. Bei einer kationenpermeablen Deckschicht sind die umgekehrten Verhältnisse zu erwarten (vgl. Abb. 4).

Auf einer Metalloberfläche möge ein Lokalelement von einer kationenpermeablen Schicht so bedeckt sein, daß der Strom in der in Abb. 5 angegebenen Weise durch das Kapillarsystem fließt.

Die Anode ist Lösungselektrode und die Kathode die Abscheidungselektrode, wo die H-Ionen entladen werden und der gelöste Luftsauerstoff für die Depolarisation sorgt. Die Metallionen können an der Anode in Lösung gehen und in die ionogene Schicht unter Verdrängung der dort vorhandenen Kationen eindringen. Die durch H⁺-Ionen verdrängung frei gewordenen OH⁻-Ionen vereinigen sich mit den Metallionen entweder auf dem Untergrund oder auf der Oberfläche der Deckschicht zu Metallhydroxyd. Es kann also Untergrundrostung und Ausblühung auftreten.

b) Bei einer anionenpermeablen Deckschicht können zwar die spontan in Lösung gehenden Metallionen nicht in das Kapillarsystem eindringen, aber die Anionen (OH⁻,

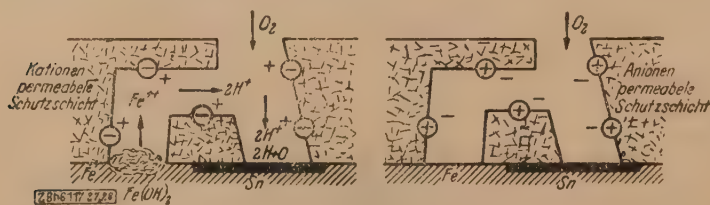


Abb. 5 Schematische Darstellung der Wirkung selektiv permeabler Schutzschichten bei elektrochemischer Korrosion

Cl⁻, HCO₃⁻ usw.) werden unter dem Einfluß der Potentialdifferenz zur Lösungselektrode transportiert und vereinigen sich hier mit den dort vorhandenen Kationen. Es findet eine Untergrundrostung statt, aber keine Ausblühung.

In genügend weiten Kapillaren können auch Kolloidionen elektrophoretisch verlagert werden. Positiv geladene Eisen-Oxydhydrat-Mizellionen wandern dann in kationenpermeablen Deckschichten zur Abscheidungselektrode und werden dort entladen.

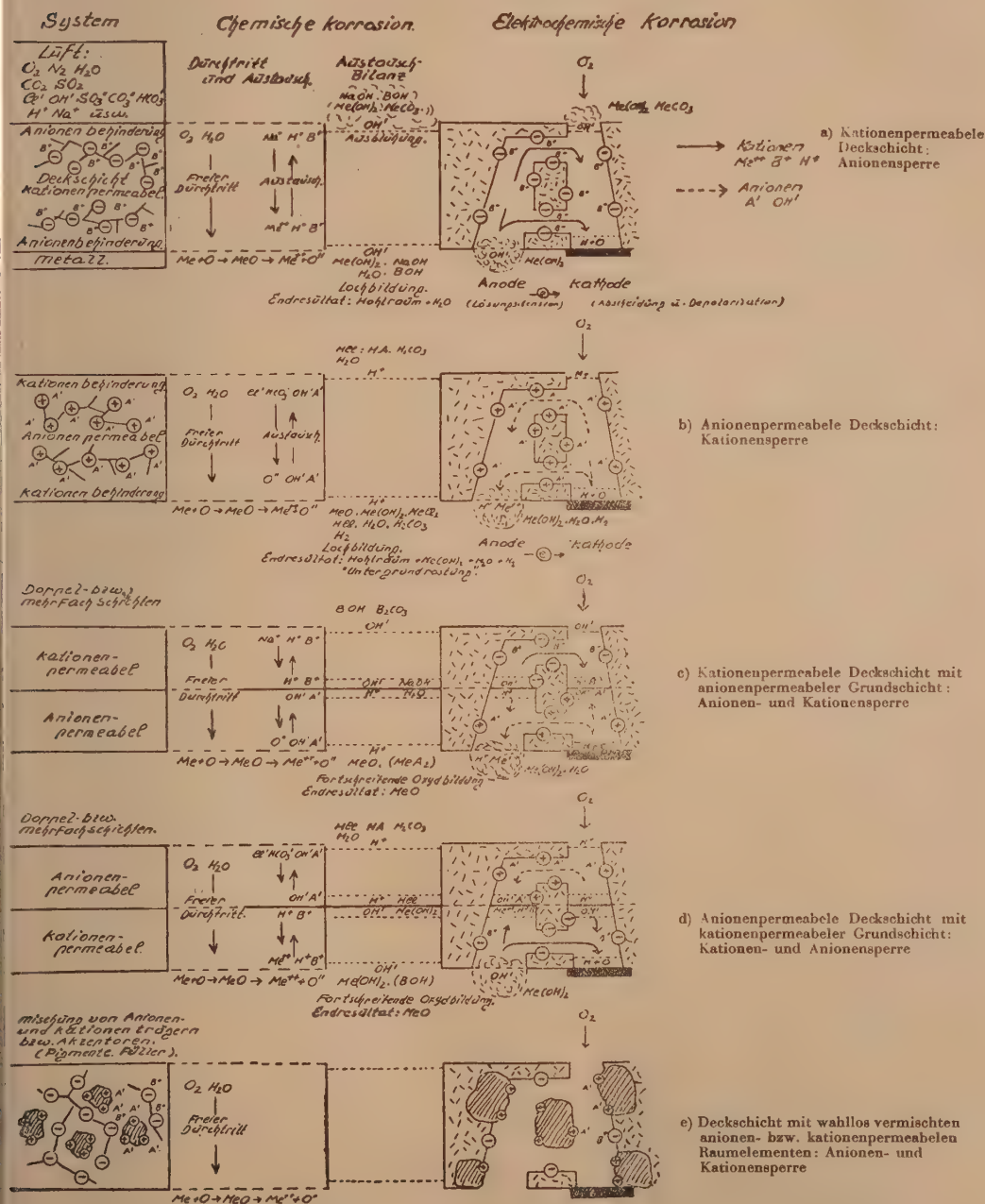


Abb. 6 Schematische Darstellung der Vorgänge, die eine unipolare oder bipolare Donnan-Sperre beim Schutz gegen chemische oder elektrochemische Korrosion auslösen kann, nach Manegold

Während bei kationenpermeablen Deckschichten Ausblühungen von Eisen-Oxydhydrat zu erwarten sind, können diese bei anionenpermeablen Deckschichten nicht auftreten. Im übrigen sind die äußeren Korrosions-Erscheinungen in beiden Fällen dieselben. In den anionenpermeablen Deckschichten wandern natürlich nur die Anionen und zwar in entgegengesetzter Richtung wie vorher die Kationen, d. h. von der Abscheidungs- zur Lösungselektrode. In der Nähe der ersteren herrscht immer saure und in der Nähe der letzteren alkalische Reaktion.

In Abb. 6 sind die Vorgänge, die sich beim Schutz gegen chemische bzw. elektrochemische Korrosion unter Verwendung unipolar permeabler Deckschichten abspielen können, schematisch dargestellt.

Besonderes Interesse beanspruchen naturgemäß diejenigen Deckschichten, die sowohl den Durchtritt der Anionen als auch den der Kationen sperren können. Man kann diese doppelte Donnan-Sperre entweder durch Hintereinanderschaltung von Anionen- und Kationen-Sperrschichten erzeugen oder durch eine Einzelschicht, die sich aus einem wahllosen Gemisch von Anionen- und Kationen-Sperräumen aufbaut.

Die erstere Möglichkeit sei als „geschichtete dipolare Donnan-Sperre“ die zweite als „gemischte dipolare Donnan-Sperre“

c. Handelt es sich um eine Deckschicht mit geschichteter bipolarer Donnan-Sperre, d. h. um eine kationenpermeable Grundschicht, die mit einer anionenpermeablen Außenschicht überzogen ist oder umgekehrt, dann wird die elektrochemische Korrosion stark herabgesetzt und vielleicht auch völlig verhindert werden.

Aber es ist damit zu rechnen, daß die chemische Korrosion, d. h. das Hereindringen neutraler Moleküle ($O_2 \cdot H_2O \cdot CO_2$), anhält und eine Untergrundrostung bewirkt.

Darüberhinaus besteht die Möglichkeit, daß sich an der inneren Schichtgrenze Reaktionsprodukte anreichern, die eine Absprengung oder Ablösung der Schichten veranlassen können.

d. Am günstigsten muß sich der Schutz gegen elektrochemische Korrosion bei Deckschichten mit gemischter bipolarer Donnan-Sperre auswirken, bei denen aber die Untergrundrostung durch chemische Korrosion auch nur dann auszuschließen ist, wenn das Eindringen aggressiver Neutralmoleküle völlig verhindert wird.

Für den Aufbau einer derartigen Deckschicht bestehen verschiedene Möglichkeiten:

Man erhält sie entweder durch physikalische oder chemische Mischung eines Kationen-Austauschers (Polyvalente-Festsäure-Festbase), mit einem Anionen-Austauscher oder durch Vermischung eines Kationen-Austauschers mit einem Kationen-Akzeptor bzw. eines Anionen-Austauschers mit einem Anionen-Akzeptor. Die beweglichen Ionen entstehen durch die Ionisation des Wassers, oder durch unvollständige Reaktion eines Kationenaustauschers mit dem Salz einer mehrwertigen Base bzw. eines Anionenaustauschers mit dem Salz einer mehrwertigen Säure

Vielleicht beruht der gute Rostschutz der streichfähigen mit Leinöl gefüllten Bleimennige-Schüttungen (30 — 40% Mennige) auf einer gemischten bipolaren Donnan-Sperre in der Lackschicht. Die in der Regel kationenpermeable Lackschicht wird durch die Beimischung einer feinzerteilten wasserunlöslichen Verbindung eines mehrwertigen Metalls mit zahlreichen Kationen-Sperräumen durchsetzt. Auch der Rost selbst kann gegebenenfalls derartige Sperrräume bilden. In der Technik kennt man die „Osmal“-Rostschutzgrundfarben (Fa. R. Baumheier-Oschatz), denen eine feinkörnige mit „Ammoniak-beladene Aktivkohle“ beigemischt ist. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser merkwürdige Zusatz ebenfalls Kationen-Sperräume in einer Anionen-Sperrschicht erzeugt.

In Abb. 7 sind verschiedene Großmoleküle mit ionogenen Gruppen dargestellt, die in Deckschichten eine unipolare oder bipolare Donnan-Sperre bewirken können.

Eine ganz grobe Vorstellung über die Anordnung der Sperräume in einer Deckschicht vermittelt Abb. 8.

Handelt es sich um ein heterokapillares und in sich zusammenhängendes Hohlraumssystem, dann können die ionogenen Gruppen der Wandsubstanz unter sonst gleichen Bedingungen nicht die große Sperrwirkung auf die hindurchwandernden Ionen ausüben, wie es in einem isokapillaren und nichtverzweigten Kanalsystem der Fall sein muß.

Denn im ersten Fall können die Ionen die Engpässe und Sperräume immer umwandern und sich auf diese Weise durch das Kapillarsystem „hindurch schmuggeln“. Allerdings wird die Chance für einen derartigen Durchtritt mit wachsender Konzentration der ionogenen Gruppen verschwin-

dend klein. Die Konzentrationserhöhung der ionogenen Gruppen kann dabei entweder durch Erhöhung ihrer Flächendichte bei gleichbleibender Raumerfüllung der Deckschicht bewirkt werden, oder durch Erhöhung der Raumerfüllung bei gleichbleibender Flächendichte.

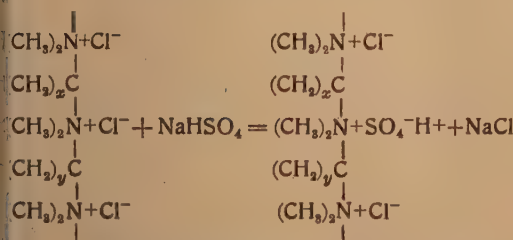
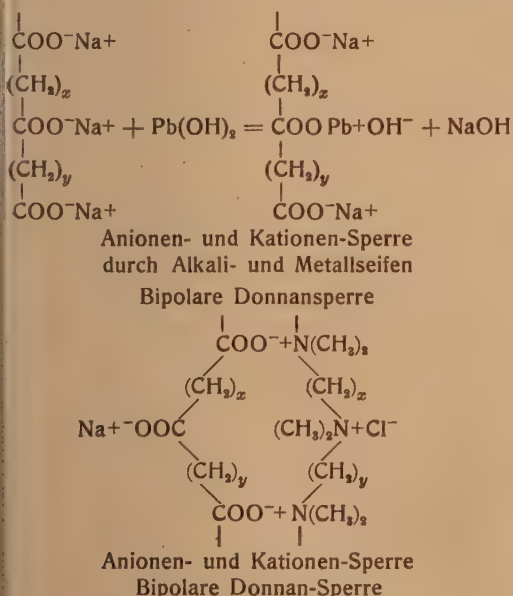
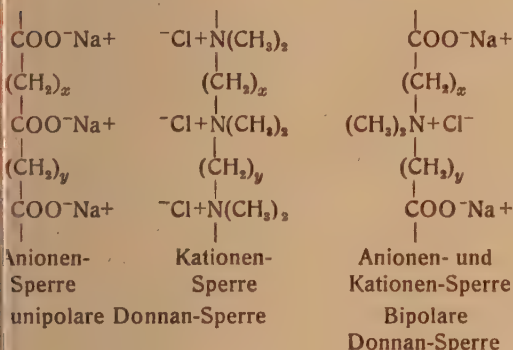


Abb. 7 Anionen- und Kationen-Sperre durch Salze von ein- und mehrbasischen Säuren
Bipolare Donnan-Sperre

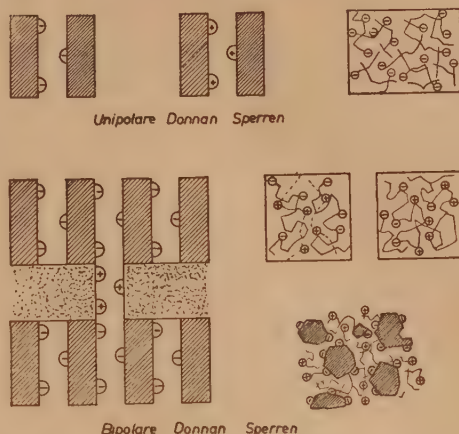


Abb. 8 Modelle für Großmoleküle mit ionogenen Gruppen, die eine unipolare oder bipolare Donnan-Sperre bewirken können.

Bei allen ionogen polaren Deckschichten ist sowohl bei chemischer wie elektrochemischer Korrosion eine allmähliche Abschwächung der Polarität zu erwarten, sofern die in die Schicht eindringende Ionenart mit den ortsfesten Ionen der Membransubstanz eine schwerionisierbare Verbindung liefert.

Mit wachsendem Alter der Deckschicht wird dann die Wirkung der Donnan-Sperre abnehmen müssen, sofern dieser Effekt nicht durch andere Nebenwirkungen überkompensiert wird, z. B. durch eine Verengung des Kapillarsystems oder eine oxydative Vermehrung der ionogenen Gruppen.

Wirth⁴⁾ legt den Schwerpunkt des Korrosionsschutzes auf die Ausbildung eines ionendichten Grenzfilms zwischen dem Eisen und der Deckschicht, dessen Entstehung durch den Zusatz „aktiver“ oder „passivierender“ Pigmente zu dem Leinöl begünstigt wird.

Das „ideale Pigment“ ist nach Wirth derjenige Stoff, der — elektrochemisch gesehen — einen möglichst selbst ausheilenden Grenzfilm von so großer Ionendichtigkeit erzeugt, daß der Lösungsdruck des Eisens völlig unterdrückt wird.

Die Deckschicht hat — von ihrer Funktion als Pigmentspeicher abgesehen — im Wesentlichen nur den Zweck, den Grenzflächenfilm bzw. die sehr dünne Grenzflächenschicht gegen äußere Einflüsse (Stoß, Schlag, Quellung und witterungsbedingte Verrottungsvorgänge) zu schützen.

Diese Vorstellung schließt an die von W. J. Müller⁵⁾ aufgestellte „Bedeckungstheorie

⁴⁾ J. K. Wirth, Angew. Chem. 54, 369 (1941).

⁵⁾ W. J. Müller, Angew. Chem. 46, 197 (1933).

der Passivität“ an, nach der jede anodische Passivierung auf eine Bedeckung der freien Metallfläche mit elektrolytischen Reaktionsprodukten zurückzuführen ist. Die dabei gebildete Deckschicht ist jedoch nicht kompakt, sondern porös. Im Grenzfall strebt die Porenfläche pro qcm der Schicht einem Minimum bei $W = 0,001$ bis $0,0001$ qcm/qcm zu. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren ist nach Müller in vielen Fällen ebenso groß wie die der betreffenden gesättigten Lösung des kristallwasserhaltigen Salzes.

Mit abnehmender Porenfläche (W) wächst die Passivierung bzw. Veredlung des betreffenden Metalls durch die Deckschicht.

Im Gegensatz zu Müller und Wirth liegt nach der hier vertretenen Theorie der Schwerpunkt des Korrosionsschutzes einerseits auf der Dichtigkeit der Deckschicht für Wasser und aggressive Moleküle und andererseits auf dem ionogen polarem Charakter der Deckschicht, der durch das Vorzeichen und die Konzentration der ionogenen Gruppen bestimmt wird und nach Möglichkeit eine bipolare Donnan-Sperre für Anionen und Kationen gewährleisten soll.

Es ist dabei verständlich, daß nicht nur mit wachsender räumlicher Behinderung, sondern auch mit steigender Donnan-Behinderung der Ohm'sche Widerstand der Deckschicht größer wird und bei einer bipolaren Sperre einen Höchstwert erreicht. Verwandelt sich im Laufe des Versuchs die Anionen-Sperre in eine Kationen-Sperre—oder umgekehrt—, dann muß sich auch die Stromrichtung ändern.

Da eine Donnan-Behinderung bzw. die Donnan-Sperre grundsätzlich auch in Kapillarsystemen auftreten kann, deren Wandsubstanz aus einem kleinemolekularen wasserunlöslichen Ionengitter besteht, so liegt kein Grund vor, das Auftreten von Donnan-Effekten bei Oxyd- und anderen wasserunlöslichen ionogenen Reaktions-Schichten abzulehnen.

β -AgJ und β -Ag₂S sind nach Tubandt bei Zimmertemperatur 100proz. Kationenleiter und PbF₂ bzw. PbCl₂ bei 200°C 100% Anionenleiter, während PbJ₂ bei 290° als Anionen- und Kationen-Leiter wirkt.

Zwischen der unipolaren Ionenwanderung in heteropolaren Kristallen bzw. in ionogen polaren Kapillarsystemen besteht kein grundsätzlicher Unterschied.

Im Extremfall kann man einen wasserfreien KCl-Einkristall als einen ionogenen Feststoff mit unendlich großer Selektivitäts-

konstante (A) für beide Ionensorten kennzeichnen, der deshalb gegen den Eintritt anderer Ionen außerordentlich stark bipolar gesperrt ist.

Diesem Idealfall strebt der Korrosionsschutz durch polare Deckschichten zu, wenn man sich bemüht, die letzteren auf möglichst dicht gepackten und gleichmäßig durchmischten Teilchen aufzubauen, von denen die einen eine positive, die anderen eine negative ortsfeste Ladung tragen. Als Idealfall für eine geschichtete bipolare Donnan-Sperre kann man das Ionenschichten-Gitter des CdJ₂ betrachten, das senkrecht zur Spalttrichtung praktisch frei von „Engpässen“ ist und in dieser Richtung gegen den Eintritt von Anionen oder Kationen die beste Sperrwirkung ausüben muß.

B. Substantive Färbung

Der Mechanismus des Aufziehens der Farbstoffe auf Textilien wechselt mit der chemischen Natur des Farbstoffs und des Gewebes.

Seit Bancroft (1794) unterscheidet man „substantiv“ und „adjektiv“ aufziehende Farbstoffe. Die ersteren färben das Gewebe ohne Vorbehandlung, die letzteren nach einer vorausgegangenen Vorbehandlung mit „Beizen“. Die Beize ist ein anorganisches oder organisches Produkt (Alaun, Al-Sulfat, K, Na-Tartrat, K-Bichromat, Cr-, Fe-, Al-Azetat oder -Formiat, Tannin, Sumach, Katechu u. a.) das aus wässriger Lösung unmittelbar oder nach eingetretener Hydrolyse auf den Fasern des Gewebes haften und mit dem Farbstoff eine unlösliche Verbindung bildet, z. B. die rote Alizarin-Tonerde und das schwarzviolette Alizarin-Eisen.

Die substantiven Farbstoffe ziehen aus wässriger Lösung ohne besondere Vorbehandlung auf die dazu geeignete Faser auf und werden durch kaltes Wasser nur schwer wieder von der Faser entfernt. Mit der Entwicklung der Farbstoffe und der Färbereitechnik konnte die starre Einteilung in substantive und adjektive Farbstoffe nicht aufrecht erhalten werden. Man teilt sie heute nach ihrem chemischen Charakter ein und bezeichnet sie als basische oder saure Farbstoffe, als Küpenfarbstoffe, als Schwerfelfarbstoffe, als Entwicklungsfarben (Pigment-Farbstoffe, Eisfarben, Naphthole der AS-Reihe, Oxydationsfarben), als Beizenfarbstoffe, als Chromkomplex-Farbstoffe (Palatin- und Neolan-Farbstoffe).

Wenn man trotzdem noch von substantiven Farbstoffen bzw. Färbungen spricht, so

ersteht man darunter diejenigen Farbstoffe, die unmittelbar auf die Faser aufziehen, ohne mit der Faser eine salzartige Verbindung bilden zu können, z.B. basische Farbstoffe, die auf eine positiv geladene Faser (Anionenaustauscher) oder saure Farbstoffe, die auf eine negativ geladene Faser (Kationenaustauscher) unmittelbar aufziehen. Man führt dieses Aufziehvermögen in der Regel auf eine „Adsorption“ zurück, die mit dem stabförmigen Bau dieser Farbstoffe im Zusammenhang gebracht wird.

Substantive Farbstoffe dieser Art sind — nach der chemischen Natur des zu färbenden Materials — in fast allen Farbstoffklassen anzutreffen.

Nach Ruggli⁶⁾ mißt man die Substantivität eines Farbstoffs durch die Differenz: aufgezogene Menge — Abgezogene Menge. Prozenten der angewandten Farbstoffmenge, wobei das Färbbad die Zusammensetzung $2 \cdot 10^{-4}$ mol Farbstoff und $0,1 \text{ n Na}_2\text{SO}_4$ besitzt und das Entfärbungsbad aus einer $0,1 \text{ n Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung besteht. (2 gr. Baumwolle 100 cm^3 Flotte. 20°C 3 stündige Behandlung).

Schramek u. Rümmler⁷⁾ kommen auf Grund praktischer Erfahrungen zu dem Schluß, daß es absolut wasserechte, substantiv Baumwollfarbstoffe nicht gibt. Eine Erhöhung der Wasserechtheit ist nachträglich durch eine Herabsetzung der Hydratisierbarkeit der wasseraffinen Gruppen ($\text{SO}_3\text{Na}-\text{COONa}$.) z. B. durch Abdeckung der Sulfogruppen mit quaternären Ammoniumbasen oder durch Bildung unlöslicher Farbsalze möglich.

Substantivität u. Teilchengröße. Die substantiv färbenden Farbstoffe für Baumwolle sind im Färbbad vorwiegend kolloid gelöst, wobei nach Haller⁸⁾ eine bestimmte Teilchengröße ein optimales Aufziehvermögen bewirken soll. Diese passende Teilchengröße kann durch Änderung der Temperatur und des Salzgehaltes der Flotte für das betreffende Gewebe eingestellt werden.

Götte⁹⁾ kommt jedoch auf Grund seiner Versuche zu dem Ergebnis, daß gerade die-

jenigen Anteile des Farbstoffs färbend am wirksamsten sind, welche die kleinste Teilchengröße bzw. die höchste Diffusionsgeschwindigkeit besitzen. Oberhalb einer maximalen Teilchengröße vermögen die Farbstoff-Teilchen (aus räumlichen Gründen) nicht mehr in die feinsten Hohlräume der Faser einzudringen und lagern sich auf ihrer Oberfläche als leicht abwaschbare Schicht ab.

Der in Abb. 9 dargestellte Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit bzw. Teilchengröße einerseits und Aufziehvermögen andererseits läßt erkennen, daß innerhalb gewisser Grenzen das Aufziehvermögen mit abnehmender Einwanderungsgeschwindigkeit des Farbstoffs in ein Gelatine-Hydrogel zunimmt. Dasselbe gilt nach Schaeffer¹⁰⁾ auch für die Leukoverbindungen der Küpenfarbstoffe.

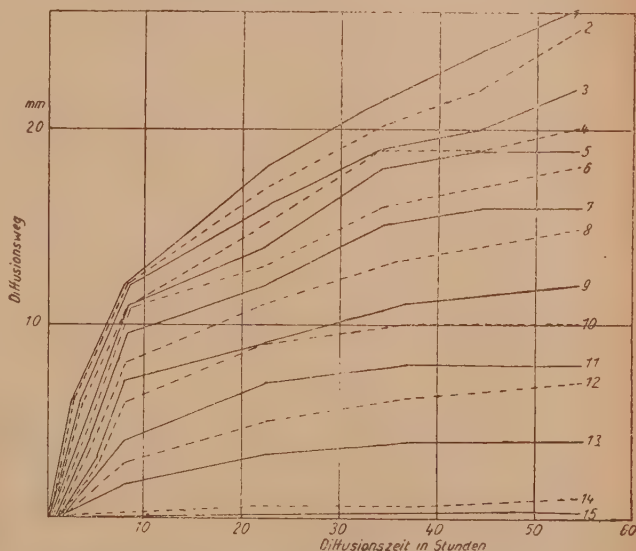


Abb. 9 Zusammenhang zwischen der Eindringungsgeschwindigkeit des Farbstoffs in ein Gelatine-Hydrogel bzw. seiner Teilchen-Größe und seinem Aufziehvermögen bei der Färbung von Baumwolle in sauerem Bad, nach Schaeffer.

Farbstoff

1. Säurefuchsin O
2. Sulforhodamin B
3. Supraminrot B
4. Viktoriarubin O
5. Walkrot GA
6. Ponceau 3 R
7. Eclitrot E
8. Supranolscharlach C
9. Supranolrot RX
10. Wollrot B
11. Tuchrot B
12. Erika BN
13. Siriusrot 4 B
14. Kongorot
15. Benzopurpurin 4 B

Ziehvermögen auf Baumwolle

- | | |
|----------------|------------------------|
| Baumwolle weiß | |
| " | angeschmutzt |
| " | angeschmutzt |
| " | sehr schwach angefärbt |
| " | sehr schwach angefärbt |
| " | schwach angefärbt |
| " | schwach angefärbt |
| " | wenig angefärbt |
| " | etwas angefärbt |
| " | ziemlich gut angefärbt |
| " | ziemlich gut angefärbt |
| " | gut angefärbt |
| " | gut angefärbt |
| " | sehr gut angefärbt |
| " | sehr gut angefärbt |

⁶⁾ Ruggli, Helv. chim. act. 9, 364 (1926); 14, 1, 127 (1931); 16, 858 (1933).

⁷⁾ W. Schramek u. H. Rümmler, Kolloid-Beih. 47, 133 (1938); vgl. a. C. L. Wall „Association between fibres and dispersed particles“ in textile manufacturer 1940, 202; E. Elöd, Trans. Farad. Soc. 29, 327 (1933).

⁸⁾ R. Haller u. A. Nowak, Kolloid-Beih. 13, 1 (1920); Kolloid-Z. 27, 188 (1920); Kolloid-Z. 30, 9 (1922); Mell. Textilb. 1925, 669.

⁹⁾ E. Götte, Diss. (Dresden 1931).

¹⁰⁾ A. Schaeffer, Angew. Chem. 46, 618 (1933).

2. Substantivität und Elektrolytgehalt

Es gibt substantive Farbstoffe für Baumwolle, die ohne Fremdelektrolyt-Gehalt aufziehen und andere, deren Aufziehvermögen mit wachsendem Elektrolytgehalt von Null aus ansteigt.

Abb. 10 zeigt die Abhängigkeit der Farbstoff-Aufnahme von der Konzentration verschiedener Elektrolyte und der Teilchengröße des Farbstoffs.

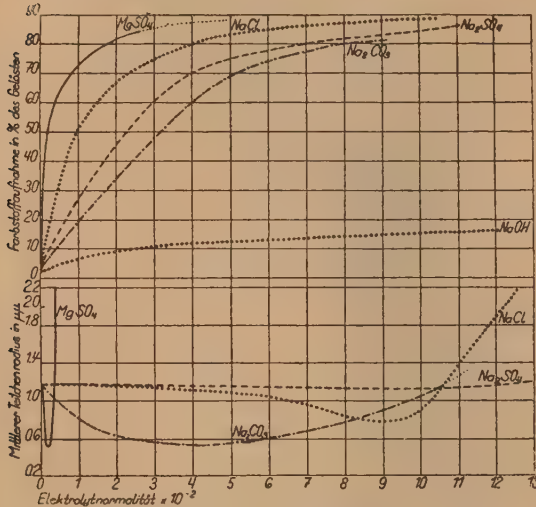


Abb. 10 Farbstoffaufnahme und Teilchengröße von Dianil-Blau in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration. n. Götte. Dianil-Blau R. 0,0002 mol, Volumen der Flocke 100 ccm. 2 g Standard-Zellulose.

Wenn ein Farbstoff, der in reinem Zustand nicht, wohl aber nach einem Elektrolytzusatz aufzieht, nur durch Adsorption von der Faser festgehalten wird, dann müßte er sich mit reinem Wasser auch völlig von der Faser wieder entfernen lassen. Dieser Ausgangszustand ist aber bei Zimmertemperatur nach Götte nicht angenähert zu erreichen, es dauert vielmehr sehr lange, um mit destilliertem Wasser nur geringe Mengen von der Faser abzulösen. Die Substantivität beruht in diesem Fall nach Götte auf einer Adsorption, die von einer Koagulation des Farbstoffs in der Faser überlagert ist.

Götte teilt die große Zahl der substantiven Baumwoll-Farbstoffe in 2 Gruppen ein. Bei der einen beruht die Haftfestigkeit des Farbstoffes bzw. die Wasserechtheit der Färbung auf der großen Adsorbierbarkeit des reinen Farbstoffs durch die Baumwolle, bei der anderen Gruppe, deren Vertreter im reinen Zustand wenig oder

nicht adsorbiert werden, auf einer Koagulation des Farbstoffs in der Faser. (Dianil-Blau, Diamin-Blau).

3. Die Theorie der substantiven Färbung

Für die Deutung der substantiven Färbung ist es üblich, den Färbvorgang in 3 Einzelvorgänge aufzuteilen, die sich jeweils als Permeation des Farbstoffs in die Fasenhohlräume, als Adsorption an den Hohlräumwänden und als irreversible Fixierung kennzeichnen lassen.

Die Permeation wird durch die Teilchengröße (Temperatur und Salzgehalt der Flotte) und die Hohlräumweite bestimmt, die nach Haller für Baumwolle etwa 15 mμ liegt. Auf die Permeation folgt die Adsorption durch die Wandsubstanz, die auf heteropolarem Gegensatz (Austausch-Adsorption) oder einer chemischen Affinität zwischen Farbstoff und Faserwand beruhen kann.

Da die Adsorption aber im allgemeinen ein reversibler Vorgang ist, muß zur Deutung der Wasserechtheit noch eine besondere irreversible Fixierung des Farbstoffs angenommen werden.

Man führt die Fixierung entweder auf eine Koagulation des Farbstoffs in der Faser oder auf eine sich verstärkende Molkoagulation infolge einer langsamen Orientierung der stabförmigen Teilchen längs den Zelluloseketten oder auf eine Auflösung der Farbstoff-Teilchen in der Fasermasse zurück.

Alle diese Erklärungsversuche berücksichtigen nicht die Donnan-Effekte, die bei der Färbung der unipolar permeablen Baumwolle mit ionogen polaren Farbstoffen unbedingt auftreten und beachtet werden müssen.

Will man ein wasserhaltiges fremdelektrolytfreies Baumwollgewebe mit einem fremdelektrolytfreien, ionogen-polaren Farbstoff färben, so wird der Eintritt des elektrostatisk stark „gespannten“ Teilchens in das kolloide Hohlräumssystem der Faser durch eine Donnan-Behinderung bzw. Donnan-Sperre stark erschwert oder ganz unmöglich gemacht.

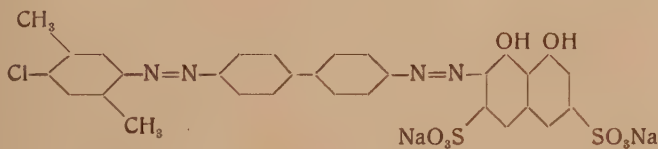
Diese Behinderung bzw. Sperre bricht aber sofort zusammen, sobald der wäßrige Lösung Fremdelektrolyte hinzugesetzt werden. Die „elektrostatisk entspannten“ Teilchen können nun leicht in die nun erschlossenen Hohlräume eindringen und adsorbiert werden.

Sobald aber die Konzentration des Elektrolyten in dem Gewebe durch Behandlung mit reinem Wasser sinkt, vergrößert sich wieder in entsprechender Weise die Donnan-Behinderung, so daß jetzt die aufgenommenen Farbstoffteilchen umso stärker am Wiederaustritt behindert werden, je elektrolytärmer ihre Umgebung wird. War vorher der Eintritt elektrostatisch gesperrt, so ist es jetzt ihr Austritt.

Wird die gefärbte Baumwolle aber mit einer wäßrigen Elektrolytlösung behandelt, so muß der Farbstoff jetzt aus der Faser wieder austreten können (wie er vorher eintreten konnte). Innerhalb gewisser Grenzen wird das Abziehvermögen des Farbstoffs mit wachsender Elektrolytkonzentration und wachsender Badtemperatur wachsen.

Ein entsprechendes Verhalten wurde von Manegold u. Hofmann¹¹⁾ bei der Filtration eines Chromoxydhydrat-Hydrosols durch Kolloidmembranen beschrieben.

Das Aufzieh- und Abziehvermögen eines von Schramek u. Rümmler unter möglichst sauberen Laborbedingungen hergestellten Farbstoffs ergibt sich aus den Zahlenangaben der Tafel 1 und ihrer graphischen Darstellung (Abb. 11). Es handelt sich um den Farbstoff 4'-Aminodiphenyl-〈4-azo-〉(2,5 dimethyl-1-chlorbenzol-) chromotrop-äures Natrium.



Das Aufziehvermögen dieses Farbstoffs und verschieden anderer wurde für 2 g Baumwolle in einer Farbflotte von der Konzentration 0,0002 mol (100 ccm. 20° C) ohne und mit Na₂SO₄-Zusatz während einer 3-stündigen Behandlung ermittelt.

In der gleichen Weise wurde auch das Abziehvermögen in Wasser bzw. wäßrigen Na₂SO₄-Lösungen bestimmt.

Bei gereinigten Kunstseidefäden, die unter Na₂SO₄-Zusatz mit möglichst reinen Farbstoffen (Brillantbenzo-Blau 6B und Oxaminrot 3B) bei 70° C gefärbt wurden, kann der Farbstoff nach Weltzien¹²⁾ durch Auswaschen mit reinem Wasser von 70° C

bis zu 90% wieder entfernt werden. Ein Auswaschen mit verdünnten Salzlösungen (0,001 n KCl) verringert hier das Abziehvermögen.

Die schnelle Farbstoffabgabe ist hier wahrscheinlich auf die hohe Badtemperatur zurückzuführen, die nicht nur die Donnan-Behinderung schwächt, sondern auch eine Zerteilung des Farbstoff-Mizells bewirkt. Es wäre interessant festzustellen, wie die Versuche ausfallen, wenn Färbung und Auswaschung bei 20° C bzw. die Färbung bei 20° C und das Auswaschen bei 70° C und umgekehrt ausgeführt würde.

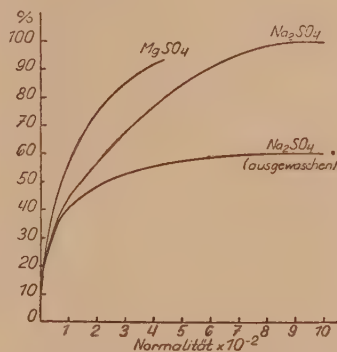


Abb. 11 Das Auf- und Abziehvermögen eines Baumwoll-Farbstoffs in Wasser bzw. Na₂SO₄-Lösungen bei 20° C nach Schramek u. Rümmler.

Tafel 1

Elektrolyt-konzentration	Aufgezogen in % des angewandten Farbstoffes	Nach Auswaschen auf Faser verblieben in % des angewandten Farbstoffes
destilliertes Wasser	8,5	—
0,0001-n Na ₂ SO ₄	11,0	—
0,0006-n Na ₂ SO ₄	12,0	—
0,001 -n Na ₂ SO ₄	16,0	—
0,0015-n Na ₂ SO ₄	20,0	—
0,002 -n Na ₂ SO ₄	25,0	—
0,004 -n Na ₂ SO ₄	32,5	—
0,006 -n Na ₂ SO ₄	40,0	—
0,008 -n Na ₂ SO ₄	—	37,5
0,01 -n Na ₂ SO ₄	45,0	40,0
0,02 -n Na ₂ SO ₄	55,0	50,0
0,03 -n Na ₂ SO ₄	67,5	—
0,04 -n Na ₂ SO ₄	72,5	55,0
0,06 -n Na ₂ SO ₄	90,0	59,0
0,08 -n Na ₂ SO ₄	98,0	60,0
0,1 -n Na ₂ SO ₄	99,0	60,0

¹¹⁾ E. Manegold u. R. Hofmann, Kolloid-Z. 51, 308 (1930).

¹²⁾ W. Weltzien u. K. Schulze, Kolloid-Z. 2, 46 (1933); P. P. Wiktoroff, Kolloid-Z. 55, 2 (1931).

Es wurde vielfach beobachtet, daß sich die Kunstseidefäden nicht gleichmäßig anfärben, sondern zwischen der Mantel- bzw. Kernschicht des Fadens deutliche Farbunterschiede auftreten, die auf Gefügeunterschiede im Bau des Fadens hinweisen.

Preston führte sie auf hydrodynamische Vorgänge zurück, die sich beim Durchtritt der Spinnmasse durch die Spinn Düse und bei der Streckung des Fadens abspielen.

Schramek u. Helm¹³⁾ folgern aus ihren Beobachtungen, daß man bei der Farbstoffaufnahme an diesen Fäden 2 Arten unterscheiden muß: eine orientierte Adsorption unter Verschiebung der Lichtabsorption nach langen Wellen und eine wenig orientierte oder völlig ungeordnete Adsorption, bei der kaum eine Änderung der Lichtabsorption eintritt.

Die erstere vollzieht sich an den vorgeordneten Teilchen der Mantelschicht und zeichnet sich durch eine große Haftfestigkeit der adsorbierten Farbstoffe aus, während sich die letztere an den ungeordneten Teilchen der Kernschicht abspielt und durch ein reversibles Adsorptionsgleichgewicht beherrscht wird.

Daß durch orientierte Adsorption gelöster Polymethin-Farbstoffe neue Molekülverbände unter Veränderung des Absorptionsspektrums auftreten können, wurde von Scheibe u. Mitarbeitern¹⁴⁾ experimentell bewiesen.

Es ist aber auch zu berücksichtigen, daß sowohl beim Färben wie beim Auswaschen des Farbstoffs Donnan-Gleichgewichte auftreten müssen, die in der Nachbarschaft der adsorbierenden Teilchen starke pH-Änderungen hervorrufen und dadurch Farbänderungen bewirken können. Je dichter das Gefüge des Fadens und je elektrolytärmer die Farbstofflösung oder das Spülwasser, desto mehr müssen diese lokalen pH-Änderungen hervortreten.

Die von Haller vertretene Ansicht, daß die Substantivität bzw. die Wasserechtheit einer Färbung bei der Baumwolle ein Opti-

mum erreicht, wenn die Teilchengröße des Farbstoffs ungefähr der Kapillarweite der feinkolloiden Faser-Hohlräume entspricht, würde durchaus mit dem Mechanismus der Donnan-Effekte verträglich sein. Wenn nämlich das durch Fremdelektrolytzusatz elektrostatisch entspannte Farbstoff-Teilchen gerade so klein geworden ist, daß es in die entspernten feinkolloiden Hohlräume der Faser hineindringen kann, wird es auch sehr leicht waschecht fixiert werden, sobald durch Wässerung der Fremdelektrolytgehalt vermindert wird und dadurch die Raumbeanspruchung des elektrostatisch gespannten Teilchen und die Donnan-Sperre in den Hohlräumen wächst.

Statt durch Auswaschen kann der Fremdelektrolytgehalt der gefärbten Faser auch beim Trocknen durch Abwanderung zur Oberfläche (Ausblühen) und Abspülen vermindert werden.

Auf jeden Fall muß der Elektrolytgehalt in den Faser-Hohlräumen sinken, wenn die Donnan-Sperre in den wassersatten Fasern wirksam werden soll.

Im Rahmen dieser Theorie wird es verständlich, daß alle Bemühungen mit Emulsionen eine wasserabweisende Imprägnierung zu erzielen, die in ihrer Beständigkeit der substantiven Färbung entspricht, scheitern müssen, solange die emulgierten Teilchen viel zu groß sind, um in die feinkolloiden Faserhohlräume einzudringen. Die Teilchen einer sehr feinteiligen Emulsion ($2R = 0,5\mu$) sind etwa 100mal größer als die von Haller geschätzte Kapillarweite der feinkolloiden Hohlräume in der Baumwollfaser.

Zusammenfassung

Die Ein- und Auswanderung von Ionen bei einem aus ionogen-polarer Wandsubstanz aufgebauten Kapillarsystem kann durch elektrische Kräfte bis zur Ausbildung einer elektrischen Sperre behindert werden, die sich im allgemeinen auf Kationen oder auf Anionen erstreckt. Bei Anwesenheit positiv und negativ geladener Sperräume kann die unipolare Donnan-Sperre in eine bipolare übergehen, d.h. die Ein- und Auswanderung von Kationen und Anionen kann in diesem Fall gleichzeitig elektrisch gesperrt werden.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse wird die Bedeutung der Donnan-Sperre für den Korrosionsschutz durch polare Deckschichten und für die substantive Färbung diskutiert.

¹³⁾ W. Schramek u. J. Helm, Kolloid-Z. 85, 291 (1938); Kolloid-Beih. 47, 133 (1938).

¹⁴⁾ G. Scheibe, Kolloid-Z. 82, 1 (1938); Angew. Chem. 52, 631 (1939).

Über die Leistungsprojektion bei Membranen und Diaphragmen

Von J. K. Wirth† (Bad Doberan)

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Dez. 1949)

Vorbemerkungen. Begriff der Leistungsprojektion

Mit der Einführung des Begriffes der Leistungsprojektion und seiner theoretischen wie experimentellen Begründung soll der Kapillarforschung die Möglichkeit gegeben werden, ihre Untersuchungen auf genau definierte, experimentell exakt reproduzierbare Meßwerte zurückzuführen.

Die Kapillarforschung befindet sich in dieser Hinsicht in ganz besonderer Lage. Die natürlichen wie künstlichen Kapillarsysteme, wie tierische und pflanzliche Membranen, aber auch künstlich hergestellte poröse Körper sind fast nie einfache Baustoffe, sondern haben meist eine von der Natur oder Technik gewollte Leistung zu steuern, eine Strömungsleistung von biologischen Säften oder technischen Flüssigkeiten, bei welcher es oft nicht allein auf die Regelung der Strömungs- (gegebenenfalls Filtrations-) Geschwindigkeit ankommt, sondern auch auf die Regelung des elektrischen (Ohmschen) Widerstandes und der elektroosmotischen Leistung. Bei den biologischen Membranen und Diaphragmen, also in der gesamten belebten Natur, müssen die Membranen und Diaphragmen der Zellen- und Gefäßwänden diese drei Funktionen reichsam zu steuern vermögen. Trotz dieser umfassenden Bedeutung der Kapillarvorgänge gab es bisher keine Möglichkeit, die Kapillarabmessungen, von denen die Steuerung der hydrodynamischen und elektrischen Strömungsleistungen abhängt, physikalisch exakt und reproduzierbar zu erfassen.

Mit herkömmlichen Mitteln läßt sich diese Aufgabe nicht lösen. Es ist zu bedenken, daß die Kapillarsysteme einen Grad von Unregelmäßigkeit aufweisen, daß selbst der Versuch einer statistischen Erfassung ihrer Abmessungen unzuverlässig bleiben muß. Denn im Gegensatz zu den erfolgreichen statistischen Berechnungen der Thermodynamik, die sich neben den unregelmäßigen Molekülbewegungen wenigstens auf regelmäßige und genau definierte Massen der Moleküle stützen können, befinden sich in den Kapillarsystemen keinerlei genau wiederkehrenden Elemente.

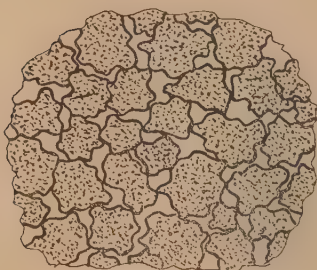
Dazu kommt noch, daß die Kapillarabmessungen bei den meisten natürlichen und vielen künstlichen Kapillarstrukturen nicht konstant sind, sondern sich durch äußere Umstände beeinflussen lassen, wobei als äußere Umstände beispielsweise der Quellungsgrad, die Strömungsgeschwindigkeit, Einwirkungen eines elektrischen Feldes, Einwirkungen von chemischen Stoffen usw. in Frage kommen.

Die Vielfalt der Kapillarstrukturen ist derart, daß man sie zwar nach verschiedenen Gesichtspunkten klassifizieren kann, aber niemals in genau gleichen Formen vorfinden wird. Eine in großen Zügen durchgeführte Klassifizierung ist in der Abb. 1 durchgeführt, wobei zu beachten ist, daß die Klassengrenzen oft verwischt sind und die Formen ineinander übergehen. Bei Betrachtung der Abbildungen sieht man, daß die genaue begriffliche Festlegung selbst von „maximalen“, „minimalen“ oder „durchschnittlichen“ Porenweiten auf Schwierigkeiten stößt, wenn die Definition mit einiger physikalischer Exaktheit erfolgen soll. So kommt es, daß die Verfahren, die bisher zur Bestimmung der Porenabmessungen entwickelt wurden¹⁾, nur als behelfsmäßige, keineswegs aber exakte physikalische Methoden angesehen werden können.²⁾

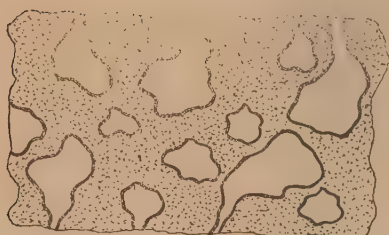
Ein neuer Weg muß daher beschritten werden, und zwar muß der Ausgangspunkt nicht in den stereometrischen, sondern leistungsmäßigen Verhältnissen der Kapillarsysteme gesucht werden. Maßgebend bei dieser Überlegung war die Tatsache, daß einerseits die stereometrischen Verhältnisse bei den Kapillarsystemen bar jeglicher geometrischer oder sonstwie zahlenmäßig erfassbarer Regelmäßigkeiten sind, andererseits aber das Leistungsvermögen solcher Systeme von der Natur peinlichst genau und auch von der Technik bestmöglichst vorausbestimmt wird. Diese vorbestimmte Leistung, sei sie eine Strömungs-, elektroosmotische oder Ohmsche Leistung oder eine Kombination dieser drei Leistungen, gibt, wie im Folgenden gezeigt wird, eine sehr gute Handhabe, die vielfältigen und verschiedenartigsten Kapillarsysteme auf gleichen Nenner zu bringen.



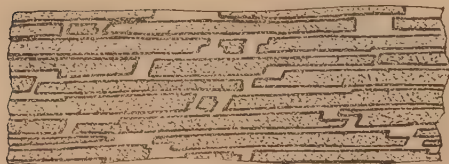
a) Schlauchstruktur



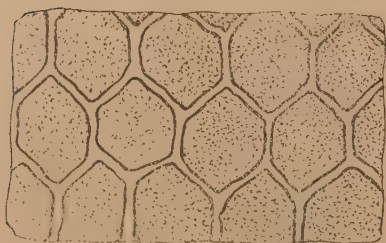
b) Konglomeratstruktur



c) Lavastruktur



d) Schieferstruktur



e) Zellenstruktur

Abb. 1 Schema eines Kapillarsystems

Der Grundgedanke der Leistungsprojektion bei Membranen und Diaphragmen besteht darin, daß ausgehend vom Leistungsvermögen des Kapillarsystems jenes stereometrisch einfachste Kapillarsystem ermittelt wird, dessen Strömungs-, elektroosmotische und Ohmsche Leistungsvermögen das gleiche ist, wie das des ursprünglichen Kapillarsystems. Wenn also Abb. 2a grobschematisch ein stereometrisch kompliziertes Kapillarsystem von bestimmter Strömungs-, elektroosmotischer und Ohmscher Leistung darstellt, bedeutet Abb. 2b das leistungsprojizierte Kapillarsystem mit den gleichen Leistungsdaten, aber in der stereometrisch einfachsten Form.



Abb. 2 a) Schema eines stereometrisch komplizierten Kapillarsystems mit bestimmten Strömungs-, elektroosmotischen und Ohmschen Leistungsdaten

b) Schema des leistungsprojizierten Kapillarsystems mit den gleichen Strömungs-, elektroosmotischen und Ohmschen Leistungsdaten

Die Gleichungen der Leistungsprojektion erfassen alle durchgehenden, beiderseitig offenen Kapillaren, aber nicht die einseitig geschlossenen Sackporen und allseitig geschlossenen Kavernen, weil diese weder an den Strömungs-, noch elektroosmotischen oder Ohmschen Leistungen der Membran teilnehmen.

Es ist evident, daß nur intakte Kapillarsysteme nach der Methode der Leistungsprojektion (und mit den entsprechenden Meßgeräten) ausgewertet werden können. Fehlstellen, „Löcher“, Öffnungen also, die um eine oder mehrere Zehnerpotenzen weniger sind als die normalen, verhindern die Anwendung der Leistungsprojektion. Bei derartigen durchlöchernten Kapillarsystemen werden die Strömungs- usw. Leistungen stets im wesentlichen nur von den „Löchern“ und nicht von dem eigentlichen Kapillarsystem getragen.

II. Die Gleichungen der Leistungsprojektion und ihre Ableitung

Die durch Leistungsprojektion umtransformierten Kapillarsysteme lassen sich durch zwei Größen eindeutig kennzeichnen: durch den Kapillarradius r und den Gesamtporenquerschnitt je cm^2 Membranfläche Q .

Die dritte charakteristische Größe, die Potenzahl je cm^2 Membranfläche n ergibt sich ohne weiteres aus den ersten beiden Werten, während die Kapillarenlänge l definitionsgemäß mit der Membrandicke L identisch ist. Die Aufgabe besteht darin, für die Größen r und Q Gleichungen zu finden, deren Werte experimentell ermittelt werden können.

Ausgehend von den Helmholtz³⁾-Perrinschen⁴⁾ Gleichungen der Elektroosmose erhält man folgende drei Gleichungen:

$$r = \sqrt{\frac{C \frac{v}{t}}{P} 8 \eta} \quad (1)$$

$$Q = \frac{1}{C} \cdot \frac{L}{F} \quad (2)$$

$$n = \frac{Q}{\pi r^2} \quad (3)$$

worin C die elektrische Widerstandskapazität der Membrane, v/t das dem Druck P entsprechende elektroosmotisch oder hydrodynamisch geförderte Flüssigkeitsvolumen je Zeiteinheit, η die Zähigkeit der strömenden Flüssigkeit, L die Dicke der Membrane und F die während der Messung von der Flüssigkeit durchströmte Fläche des Diaphragmas bedeutet. Daß das Verhältnis von v/t zu P dasselbe bleibt, gleichgültig, ob es auf elektroosmotischem oder hydrodynamischem Wege ermittelt wird, ergibt sich nicht nur aus der Theorie, sondern wird in dieser Arbeit auch experimentell bewiesen. In Gleichung (1) wurde der doppelte Bruch

trotz der sonst ungebräuchlichen Schreibweise verwandt, um dieses wichtige und charakteristische Verhältnis deutlich in Erscheinung treten zu lassen, ferner, weil bei dem noch zu beschreibenden Meßverfahren r als selbständiger Wert bestimmt wird.

Die Herleitung dieser Gleichungen geschieht wie folgt: Mit der Helmholtz-Perrinschen Gleichung:

$$r^2 = \frac{2 \xi E D}{\pi P}, \quad (a)$$

worin ξ den elektrokinetischen Potentialsprung, das die Elektroosmose bewirkende Spannungsfälle innerhalb des Diaphragmas⁵⁾, D die Dielektrizitätskonstante der elektroosmotisch geförderten Flüssigkeit und P den durch das Spannungsfälle erzeugten hydrostatischen Druck bedeutet, verknüpft man die ebenfalls von Helmholtz-Perrin abgeleitete Gleichung:

*) Das Wort „innerhalb“ muß an dieser Stelle besonders betont werden, weil, wie v. Smolowski zeigte, die Leitfähigkeit eines Elektrolyten in engen Kapillaren zufolge Oberflächenleitung erheblich höher erscheinen kann, als in weiten Gefäßen, ein Punkt, auf den später noch näher eingegangen werden muß; dort auch Literaturhinweise.

$$\xi = \frac{4 \pi \frac{v}{t} \eta \kappa}{J D}, \quad (b)$$

worin κ die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit innerhalb des Diaphragmas (vgl. Fußnote), J die Stromstärke in der elektroosmotischen Zelle und v/t wie vorhin das in der Zeiteinheit durch die Membrane verschobene Wasservolumen bedeutet. Die Verknüpfung der beiden Gleichungen ergibt:

$$r^2 = \frac{8 \frac{v}{t} E \eta \kappa}{J P} \quad (c)$$

Nun ist nach dem Ohmschen Gesetz $\frac{E}{J} = W$; (Widerstand des Diaphragmas); andererseits ist W nach der Definitionsgleichung der Leitfähigkeit gleich $\frac{1}{\kappa} C$, wo C wie vorhin die Widerstandskapazität des Diaphragmas bedeutet. So erhält man:

$$r^2 = C \frac{v}{t} \frac{8 \eta}{P}, \quad (d)$$

also Gleichung (1).

Diese Gleichung ist nichts anderes, als das Hagen-Poiseuillesche Gesetz, verknüpft mit dem Ohmschen Gesetz. Dies wird deutlich, wenn man die Widerstandskapazität C , wie dies bei stereometrisch einfach gebauten Körpern möglich ist, aus Längenmaßen ableitet. Dann ist die Widerstandskapazität des leistungsprojizierten, aus lauter gleichen zylindrischen Kapillaren bestehend gedachten Diaphragmas:

$$C = \frac{L}{\sum \pi r^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{L}{n \pi r^2}.$$

Eingesetzt in d erhält man tatsächlich die für das Hagen-Poiseuillesche Gesetz kennzeichnende Proportionalität des v/t mit r^4 und P .

Um die Gleichung des Q der Leistungsprojektion zu erlangen, kann man ebenfalls aus einer Helmholtz-Perrinschen Gleichung der Elektroosmose:

$$Q = \frac{4 \pi \frac{v}{t} L \eta}{\xi E D F} \quad (e)$$

ausgehen. Durch Einsetzen des ξ -Wertes aus Gleichung (b) in Gleichung (e) erhält man:

$$Q = \frac{L J}{E \kappa F},$$

weiterhin, weil $\frac{J}{E}$ gleich $\frac{1}{W}$ ist und $\kappa W = C$ bedeutet:

$$Q = \frac{L}{C F},$$

und dies ist identisch mit (2).

Die Gleichung für Q kann an Stelle der elektroosmotischen Gesetze auch aus der Definitionsgleichung des Ohmschen Widerstandes abgeleitet werden.

III. Meßmethodik.

Von den Werten v/t , P , η und C läßt sich nur die Viskosität der Meßflüssigkeit, also η , auf übliche Weise bestimmen. Alle anderen Werte erfordern besondere Vorkehrungen.

Zu berücksichtigen ist dabei, daß bei den verschiedenen Membranen und Diaphragmen Porenweiten von einigen Zehntel bis einigen Millionstel Millimeter vorkommen; das sind Unterschiede von fünf Zehnerpotenzen. Es ist einleuchtend, daß die Verfahren und Geräte diesen verschiedenen Größenordnungen angepaßt werden müssen.

Die Werte v/t und P können sowohl hydrodynamisch wie elektroosmotisch aufgesucht werden. Die hydrodynamische Methode ist die einfachere und genauere. Doch die elektroosmotische Methode kann auch öfters Bedeutung haben.

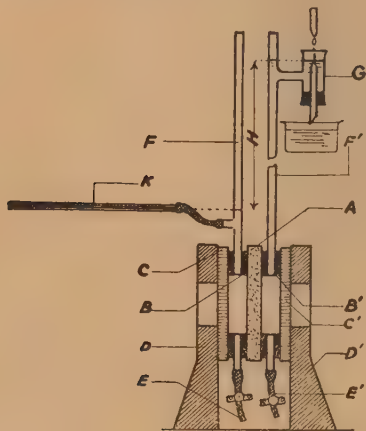


Abb. 3 Schema eines Meßgerätes zur hydrodynamischen Bestimmung von v/t und P

Das Gerät für die hydrodynamische Bestimmung von v/t und P ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Es besteht aus einer filterpressenartigen Vorrichtung, deren zwei Kammern aus den Bunaringen B und B' (je 20 mm dick und 40 mm Innen- bei 80 mm Außendurchmesser), den Glasplatten C und C' (15–20 mm dick mit 80 · 80 mm Kantenlänge) und dem Druckgestell DD' bestehen. Das Ganze wird durch Schraubengestänge zusammengepreßt, wozu Ohren im Gestell, zweckmäßig auch an den Glasplatten und Gummiringen, dienen.

Die beiden Kammern werden voneinander mittels des zu prüfenden Diaphragmas A getrennt. Das Diaphragma, auf den Abbildungen ein starres Exemplar, wird an den Kanten mit einem guten Lack, beispielsweise aus Polyvinylchlorid, abgedichtet,

damit die Kammerinhalte keine Verluste erleiden. Die Druckplatten D und D' enthalten konzentrisch mit den Bohrungen der Bunaringe Schaulöcher von 30 mm Durchmesser, um das Innere der Kammer durch die Glasplatten C und C' beobachten zu können. Die Bunaringe sind unten mit je einem mit Quetschhahn verschließbaren Füll- und Entleerungsansatz E und E' versehen, während sie oben durch aus Glas bestehenden Steigrohre F und F' tragen. Von den Steigrohren zweigen entweder die beiden Niveauhaltungen G (und G') ab, oder anstelle der linksseitigen Niveauhaltung G (wie rechts in Abb. 3) ein kalibriertes Rohr K mit einer Einteilung von $1/100$ oder $1/1000$ ccm. Die abgebildete Niveauhaltung läßt sich in beiden Fällen in der Höhe durch Zwischenschaltung eines Gummischlauches im Steigrohr F verstellen, um eine für das zu untersuchende Diaphragma passende Druckhöhe H herzustellen, die durch den Niveauunterschied z. B. in der Niveauhaltung und kalibriertes Rohr entsteht.

Der Versuchsdruck P ist gleich Hg , wo g die Erdbeschleunigung und s das spez. Gewicht der Versuchsflüssigkeit bedeutet, während der Wert des v/t entweder mittels eines Meßzylinders J oder des Kaliberrohrs K unter Zuhilfenahme einer Stoppuhr bestimmt wird.

Das Kaliberrohr K wird bei sehr engporigen Diaphragmen verwendet; bei solchen kann man mit Niveauhaltungen allein nicht auskommen. Die Menge der durch das Diaphragma gesickerten Flüssigkeit wäre zu gering, um sie in einem Meßzylinder mit ausreichender Genauigkeit messen zu können.

Bei biegsamen oder gar leicht verletzlichen Diaphragmen muß eine versteifende und schützende Halterung vorgesehen werden. Als solche verwendet man drei kreisrunde, gegebenenfalls ebenfalls mit seitlichen Ohren versehene gelochte Platten, von denen zwei aus etwa 3–4 mm starkem Weichgummi und eine aus etwa 2 mm starker Bakelit-Preßmasse bestehen. Die 5 mm-Lochungen dieser Platten müssen sich genau decken. Um dies zu gewährleisten, dienen seitliche Löcher, durch die kleine Glasstifte geschoben werden. Die zu untersuchende Membran wird zwischen die gelochten Gummipplatten gelegt, deren kreisrunde Fensterchen eine genau definierte Fläche der Diaphragmfläche frei lassen. Bei den Geräten des Verfassers betrug die durch die Fensterchen freigelassene Membranfläche 4,3 cm². Die aus Bakelit-Preßmasse bestehende Lochplatte dient zur Versteifung der Gummihalterung, und wird auf der entsprechenden Seite des filterpressenartigen Strömungsgerätes eingeordnet.

Die Größe und Sperrigkeit der Meßgeräte erlaubt es schlecht, sie zwecks Konstanthaltung der Temperatur in eine der üblichen Thermostate einzubauen. Darum muß der Versuchsraum selbst als Thermostat dienen. Eine Temperaturkonstanz innerhalb eines halben Celsiusgrades reicht in der Regel aus, man bleibt damit innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen der Messung.

Für die elektroosmotische Messung der Werte v/t und P wird eine Anordnung gemäß Abb. 4 verwandt. Die Glasplatten C und C' (Abb. 3) fallen weg, und an ihre Stelle kommen Platinbleche mit Stromzuführungen PP' .

Während aber bei der hydrodynamischen Messung v/t und P durch einen einzigen Versuch bestimmt werden, müssen bei der elektroosmotischen Messung zwei Versuche unter sonst gleichen

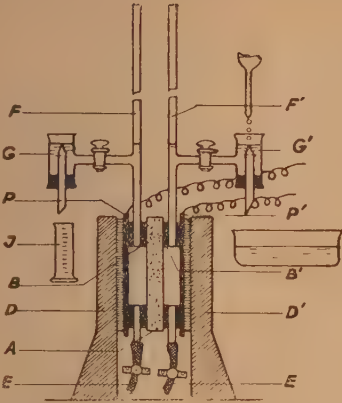


Abb. 4 Meßgerät zur elektroosmotischen Bestimmung von v/t und P

elektrischen Bedingungen vorgenommen werden: 1. Man läßt bei geschlossenen Hähnen der Niveauhaltungen durch Anlegen einer passenden elektrischen Spannung die Flüssigkeit in den Steigrohren FF' elektroosmotisch steigen bzw. fallen, und die Differenz zwischen der Steighöhe und Fallhöhe ergibt die Druckhöhe H ; dieser Versuch kann als „Stauversuch“ bezeichnet werden. Man läßt bei offenen Hähnen der Niveauhaltungen die Flüssigkeit elektroosmotisch, durch Anlegung der gleichen Spannung wie beim Stauversuch durch das Diaphragma wandern, und fängt die gewanderte Flüssigkeit im Meßzylinder J auf, währenddessen der anderen Niveauhaltung die verlorene gehende Flüssigkeit aus einem Tropfrohr zugeführt wird. Das in der Zeiteinheit im Meßzylinder J gesammelte Flüssigkeitsvolumen ergibt den Wert des v/t („Fließversuch“). Für das Gelingen dieser Messungen ist das Innehalten genau gleicher elektrischer Bedingungen Voraussetzung. Störungsfaktoren sind: zu hohe Stromwärme (also zu hohe angelegte Spannung), solche Bestandteile im Diaphragma (also Änderung der elektrischen Leitfähigkeit während der Messung), Gasentbindung an den Elektroden (also die Gegenwart von verhältnismäßig erheblichen Mengen von Salzen oder dgl. in der Meßflüssigkeit). Aus diesen Gründen ist die elektroosmotische Bestimmung nur beschränkt anwendbar und erfordert stets große experimentelle Umsicht. Für Kontrollzwecke und in Spezialfällen kann sie in großer Bedeutung haben. Nicht übersehen werden darf sowohl bei der hydrodynamischen wie bei der elektroosmotischen Bestimmung die Wirkung des in der Meßflüssigkeit (in der Regel Wasser) befindlichen unsichtbaren Schwebekörpers. Je nach Verhältnis ihrer Größe zu den Porenweiten verstopfen sie die letzteren während des Strömungsversuches mehr oder weniger, sodaß man trotz konstanter Druckhöhe H keine konstanten v/t -Werte erhält. Solange die Schwebekörper wesentlich kleiner sind, als die Kapillaren Durchlässe, stören sie nicht, da sie dann durch die für sie ausreichend weiten Kanäle mühelos durchschlüpfen können. So geht beispielsweise technisch staubfrei gewonnenes destilliertes Wasser ohne Hinderung durch Diaphragmen, deren leistungsprojizierte Kapillarenweiten in der Größenordnung von einigen Mikronen liegen. Dasselbe Wasser gibt indes bei engporigen Kollodiummembranen (bereits unter 0,1 Mikron Porenweite) wäh-

rend einer längeren Versuchsdauer infolge Verstopfung der Poren immer mehr absinkende v/t -Werte. Solange keine äußerste Meßgenauigkeit gefordert wird, begnügt man sich in derartigen Fällen mit den Anfangswerten v/t . Bei ganz exakten Messungen muß die Messung mit optisch reiner Strömungsflüssigkeit durchgeführt werden. Auch Luftbläschen, die sich in den Kapillaren sehr hartnäckig festsetzen, können ähnliche Störungen verursachen. Sie treten insbesondere auf, wenn die Messung bei einer höheren Temperatur durchgeführt wird als der, bei der die Versuchsflüssigkeit vorher gelagert wurde. Bei genauen Messungen ist es daher ratsam, die Meßflüssigkeit vorher zu entgasen.

Die Bestimmung der Widerstandskapazität C erfolgt auf Grund der Definitionsgleichung des elektrischen Widerstandes

$$W = \frac{1}{\kappa C}$$

und zwar, ob mit Gleich- oder Wechselstrom, grundsätzlich nach dem Schema der Abb. 5a. Man mißt den Widerstand dieses Systems mit einem geeigneten Elektrolyt gefüllt einmal mit und einmal ohne Diaphragma A, wobei die Differenz den Diaphragmenwiderstand ergibt. Manchmal ist der Widerstand des Diaphragmas so klein oder so groß, daß die sonst einfache Brückenmessung mit dem Mikrophon als Nullanzeiger versagt.

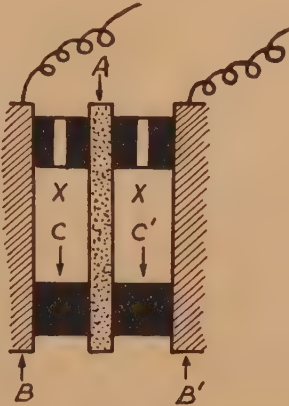


Abb. 5 a) Anordnungsschema zur Widerstandsmessung von Membranen und Diaphragmen

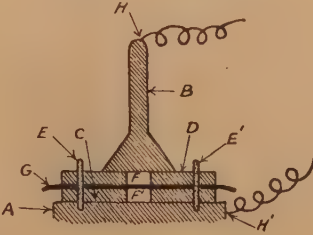


Abb. 5 b) Schema der Widerstandsmessung mit Gleichstrom und umkehrbaren Elektroden

Bei nicht allzu geringen Widerständen kann man durch Zuschaltung eines bekannten Ballastwiderstandes in das optimale Meßgebiet hineingelangen, wobei die Versuchsfehler umso geringer werden, je mehr Ballastwiderstand und Diaphragmenwiderstand sich nähern.

Bei zu niedrigen oder zu hohen Diaphragmenwiderständen mißt man daher besser mit Gleichstrom.

Bei sehr hohen Diaphragmenwiderständen ist die Bestimmung einfacher, weil die sonst störende Polarisationsspannung vernachlässigt werden kann. Die obere Grenze der anlegbaren Spannung wird durch die entstehende Stromstärke und die von ihr abhängende Stromwärme bestimmt⁵⁾.

Bei sehr geringen Diaphragmenwiderständen würde die Polarisationsspannung bei Gleichstrommessungen das Ergebnis verfälschen. Es wurde daher versucht, unpolarisierbare Elektroden zu verwenden. Brauchbare Ergebnisse wurden mit den Elektroden Silber/Silbernitrat erzielt. Noch bessere Ergebnisse versprechende Gold/Goldchloridelektroden konnten aus zeitbedingten Gründen nicht beschafft werden. Die verwendete, aus gleichen Gründen behelfsmäßig zusammengestellte, also noch ausbaufähige Vorrichtung ist aus Abb. 5b ersichtlich. A ist die als die eine Elektrode dienende Silberplatte, B ist der als Gegenelektrode dienende Silberstempel. C und D sind zwei weiche Polyvinylchloridplatten von 1 mm Stärke. Weichgummiplatten sind bei Verwendung von Silberelektroden zufolge ihres Schwefelgehaltes nicht verwendbar. Die untere Platte C ist auf der Elektrode A festgeklebt, während die obere Platte D auf den gläsernen Führungsbolzen EE' verschoben werden kann. Die kreisrunden Lochungen der Platten C und D müssen sich genau decken und hatten beim benutzten Apparat genau 5 mm Durchmesser. Die zu prüfende Membrane G hat ihren Platz zwischen den beiden Platten C und D. Die Räume F und F' werden mit $\frac{1}{10}$ normaler Silbernitratlösung gefüllt. Eine besondere Abdichtung der Membrane gegen die Platte C ist nicht erforderlich, gegen die Platte D wurde sie mittels einer dünnen Schicht von Leinöl-Kreidepaste bewerkstelligt. Die Elektrodenflächen A und B müssen, soweit sie mit dem Elektrolyten in Berührung kommen, vor jeder Messung gesäubert, getrocknet und blank gerieben werden. Die Elektroden und Stromzuleitungsdrähte, wie auch alle anderen Kontaktstellen sind vor Feuchtigkeit peinlichst zu bewahren. Man legt die geeignete Spannung, beispielsweise 2 Volt oder gar Bruchteile eines Volts an, mißt die Stromstärke im Stromkreis und die zugehörige Spannung an den Klemmen des Geräts nach kurzem Schließen des Stromkreises. Durch öftere Wiederholung mit jeweils neu gesäuberten, getrockneten und blank geriebenen Elektroden vergewissert man sich von der Konstanz der erhaltenen Werte, die den Membranwiderstand plus Gerätewiderstand ergeben. Ähnlich wird nachher der Gerätewiderstand mit dem gleichen Elektrolyten ohne Membrane gemessen, die Differenz ergibt den Widerstand der Membrane.

Manche Membranen sind so stromdurchlässig (beispielsweise Zellophanfolien), daß es nötig ist, eine zwei- bis zehnfache Lage in das Gerät einzuspannen, und das Ergebnis entsprechend zu halbieren bis zehnzuteilen.

Das für die Elektroden verwendete Metall und auch der Elektrolyt müssen rein, völlig frei von Fremdmetallen sein. Selbst dann entsteht bei den Messungen jeweils bei der Stromunterbrechung etwas Belag auf dem Metall. Deshalb ist es not-

wendig, vor jeder Messung die Elektroden zu reinigen und blank zu reiben. Vermutlich wird diese Störungsquelle bei Verwendung von Gold/Goldchloridelektroden nicht auftreten.

Da das Verfahren ein Differenzverfahren ist, hängt die Meßgenauigkeit vor allem von zwei Voraussetzungen ab: erstens, daß die beiden fraglichen Widerstandswerte (der des Gerätes und der Membrane) größenordnungsmäßig nahe beieinander liegen, zweitens, daß bei beiden zusammengehörigen Messungen streng genau die gleichen Meßbedingungen innegehalten werden.

Der zweite Faktor in der Gleichung der Widerstandskapazität, die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten innerhalb des Diaphragmas ist keineswegs zwangsläufig dieselbe, wie die Leitfähigkeit des Elektrolyten außerhalb des Diaphragmas. Die von Smoluchowski entdeckte Oberflächenleitung⁶⁾ innerhalb der Kapillaren kann wesentlich erhöhte Leitwerte herbeiführen. Diese Schwierigkeit wird umgangen, indem man für die Bestimmung der Widerstandskapazität nicht denselben, möglichst schlecht leitenden Elektrolyten verwendet, wie für die Strömungsmessungen, sondern einen ausreichend gut leitenden Elektrolyten, z. B. $\frac{1}{10}$ normale KCl ZnSO₄ oder AgNO₃, denn bei gutleitenden Elektrolyten ist die zusätzliche Ionenbewegung an den Grenzflächen der Kapillaren, also die Oberflächenleitung, verschwindend klein gegenüber der Ionenbewegung inmitte des Flüssigkeitsstromes und darf daher vernachlässigt werden. Bei genügend konzentrierten Elektrolyten darf daher die üblicher Weise gemessene Leitfähigkeit ohne Korrektur in Einsatz gebracht werden.

IV. Versuche mit Quarzdiaphragmen

Als erstes mußte die Frage entschieden werden, ob die theoretische Identität der Leistungsprojektion, ob auf hydrodynamischem oder elektroosmotischem Werte bestimmt, tatsächlich zutrifft.

Für diese Untersuchungen mußte ein völlig inertes Diaphragma gewählt werden, dessen Kapillaren mit Sicherheit raumbeständig und starr waren und durch Quellung und andere Einflüsse keinerlei Beeinflussungen unterlagen. Auch durfte die Diaphragmensubstanz an die strömende Meßflüssigkeit keinerlei lösliche Bestandteile abgeben. Nachdem selbst gedämpftes Jenaer Glas der Quellung unterliegt und an Wasser dauernd Alkali abgibt, mußten für diese grundsätzlich wichtigen Versuche Quarzdiaphragmen, die aus Bergkrystall gefrittet waren, ver-

vandt werden, die von der Firma Schott & Gen. mit besonderer Sorgfalt angefertigt wurden.

Sie waren kreisrunde, planparallel geschliffene Platten von 5 mm Dicke und 10 mm Durchmesser und hatten einen schmalen, wasserdicht abgeschmolzenen Rand.

Um den Schleifstaub und etwaige andere Verunreinigungen aus den Poren herauszuspülen, wurden die Platten zunächst mit reinem, salzsäurehaltigem, dann destilliertem Wasser in beiden Richtungen scharf durchgesaugt.

14 elektroosmotische Messungen (Versuche 30 I bis 30 XIV) und 5 hydrodynamische Parallelversuche (30 A bis 30 E) wurden bei weitgehendster Veränderung aller Versuchsdaten und Bedingungen mit ein und demselben Quarzdiaphragma durchgeführt. Dabei wurden als Strömungsflüssigkeiten außer destilliertem Wasser eine 40 proz. Äthanollösung, eine 50 proz. Glycerinlösung, eine $1/100$ normale Ammoniaklösung und eine $1/2000$ normale Dibutylaminlösung angewandt; auf diese Weise erhielt man Viskositäten $\eta = 1,05 \cdot 10^{-2}$ bis $6,35 \cdot 10^{-2}$ Poise und elektrische Leitfähigkeit von $\kappa = 2 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$; die angelegten Spannungen bei den elektroosmotischen Messungen lagen zwischen 9,5 bis 225 Volt; die Druckhöhen der Flüssigkeitssäulen bei den hydrodynamischen Messungen $H = 0,6$ bis 11,0 cm; die Meßtemperaturen endlich lagen zwischen 16 und 20 Grad Celsius. Nur die Widerstandskapazität des Diaphragmas war naturgemäß bei allen Versuchen die gleiche: $C = 0,216$.

Trotz dieser Variation aller Versuchsbedingungen ergaben die 14 elektroosmotischen Messungen für den leistungsprojizierten Kapillarhalbmesser Werte zwischen

$$r = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ bis } 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm,}$$

und die parallelen 5 hydrodynamischen Versuche

$$r = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ bis } 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

Es ist also grundsätzlich tatsächlich gleichgültig, ob die Einsatzwerte der Leistungsprojektions-Gleichungen auf hydrodynamischem oder elektroosmotischem Wege aufgesucht werden.

V. Versuche mit keramischen Diaphragmen.

Bei den Versuchen mit Quarzdiaphragmen war nur die eine Frage zu klären, ob hydrodynamische und elektroosmotische Messungen bei ein und demselben Diaphrag-

ma die gleichen Werte der Leistungsprojektion ergeben, wie die Theorie es erfordert. Bei den Versuchen mit keramischen Diaphragmen sollte nunmehr der vergleichende Wert der Leistungsprojektion an einer Anzahl von porösen Materialien verschiedener Herkunft und insbesondere verschiedener Porosität geprüft werden.

Die untersuchten Probekörper wurden meistens aus größeren, 4–10 mm dicken Platten kreisrund herausgeschnitten, und die Plattenränder abgedichtet. Das Glasdiaphragma besaß einen abgeschmolzenen, wasserdichten Rand. Auch diese Diaphragmen wurden durchwegs erst mit salzsäurehaltigem, dann mit destilliertem Wasser heiß durchgewaschen, um sie von löslichen Verunreinigungen zu befreien.

Zahlentafel 1 gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Bei den hydrodynamischen Messungen der Versuche Nr. 32 bis 41 wurde jedes Diaphragma zwecks Kontrolle mit verschiedenen Druckhöhen H gemessen; bei Versuchen 32 bis 38 konnte auch je eine elektroosmotische Messung durchgeführt werden. Für die Versuche 39 bis 41 schied die elektroosmotische Kontrolle aus, weil die große Porenweite dieser Diaphragmen eine meßtechnisch ausreichende elektroosmotische Wasserverschiebung ausschloß.

Zunächst ersieht man, daß die hydrodynamischen wie elektroosmotischen Meßwerte der Kapillardurchmesser wieder miteinander übereinstimmen. Bei den leistungsprojizierten Q - und r -Werten nach Gleichungen (2) und (3) kam eine Differenz von vornherein nicht in Frage, weil die Einsatzwerte L , F und C dieser Gleichungen für beide Bestimmungsarten gemeinsam erlangt wurden.

Um den vergleichenden Wert der Leistungsprojektion zu veranschaulichen, wurden in den Zahlentafeln 2a bis 2d die untersuchten keramischen Materialien einerseits nach ihren leistungsprojizierten Kapillarabmessungen, andererseits nach ihren wichtigsten funktionellen Eigenschaften geordnet, und zwar:

2a): nach den Porendurchmessern d in Mikron (0,001 mm),

2b): nach den Gesamtporenweiten Q in cm^2 je cm^2 ,

2c): nach der Filtrationsgeschwindigkeit v/t ,

2d): nach den Ohmschen Widerständen.

Auch das elektroosmotische Leistungsvermögen läßt sich aus den Werten der Leistungsprojektion einfach bestimmen; denn

Tabelle 1
Versuche mit keramischen Diaphragmen

1	2	3	4	5	6
Nr des Versuchs	Material	R in cm	Gesamtporen- querschnitt der Membranfläche in cm ²	n = Zahl der Poren pro cm ²	r aus elekt. Daten in cm
30	Quarz	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,185	$5,5 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
32	Glas	$2,6 \cdot 10^{-4}$	0,116	$5,52 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
32	Kontrollversuch	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,116	$5,06 \cdot 10^5$	
33	Ton P 28 b	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,155	$1,66 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
33	Kontrollversuch	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,155	$1,62 \cdot 10^7$	
34	Ton P 1	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,022	$6,9 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
34	Kontrollversuch	$3,3 \cdot 10^{-5}$	0,022	$6,4 \cdot 10^6$	
35	Ton P 25 b	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,38	$9,6 \cdot 10^6$	$1,15 \cdot 10^{-4}$
35	Kontrollversuch	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,38	$10 \cdot 10^6$	
36	Ton P 51	$5,6 \cdot 10^{-4}$	0,143	$1,4 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
36	Kontrollversuch	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,143	$1,5 \cdot 10^5$	
37	Ton Meißen	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,151	$8,7 \cdot 10^7$	$2,45 \cdot 10^{-5}$
37	Kontrollversuch	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,151	$7,8 \cdot 10^7$	
38	Filtermasse D	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,0457	$1,14 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^{-5}$
38	Kontrollversuch	$5,1 \cdot 10^{-5}$	0,0457	$1,03 \cdot 10^8$	
39	Filtermasse M	$2,03 \cdot 10^{-4}$	0,361	$2,8 \cdot 10^6$	—
39	Kontrollversuch	$2,01 \cdot 10^{-4}$	0,361	$2,8 \cdot 10^6$	—
40	Filtermasse HB	$1 \cdot 10^{-3}$	0,394	$1,25 \cdot 10^5$	—
40	Kontrollversuch	$1 \cdot 10^{-3}$	0,394	$1,25 \cdot 10^5$	—
41	Filtermasse PP	$9,1 \cdot 10^{-4}$	0,550	$2,1 \cdot 10^5$	—
41	Kontrollversuch	$9,1 \cdot 10^{-4}$	0,550	$2,1 \cdot 10^5$	—

nachdem der Wert des r hydrodynamisch ermittelt ist, ergibt derselbe, in die Helmholtz-Perrinsche Gleichung a) eingesetzt, das Zetapotential*) des betreffenden Diaphragmas, so daß man in der Lage ist, nach den Helmholtz-Perrinschen Gleichungen b) und c) sowohl die elektroosmotische Wasserverschiebung v/t bei beiderseitig gleichem Druck, wie den auftretenden Wasserdruck bei Aufstauung der verschobenen Flüssigkeit zu bestimmen. Erst durch die so geschaffene Möglichkeit erlangen die Helmholtz-Perrinsche Gleichungen einen praktischen Wert, da es nunmehr möglich ist, außer ihren elektrischen Werten das r in exakter Weise zu bestimmen.

*) Die theoretischen Zusammenhänge des sehr umstrittenen Zetapotentials berühren hierbei die Anwendbarkeit der Gleichungen nicht, weil das Zetapotential im Sinne der Helmholtz-Perrinschen Gleichung als eine Hilfsgröße, als ein größenmäßiger Ausdruck jener sonst noch nicht näher bekannten Kraft aufzufassen ist, die die elektroosmotische Flüssigkeitswanderung herbeiführt; diese noch nicht näher bekannte Kraft ist größenmäßig eben durch die Helmholtz-Perrinschen Gleichungen definiert.

Zahlentafel 2a
Versuche mit keramischen Diaphragmen; Reihenfolge der Versuchsmaterialien nach Porendurchmessern geordnet (Gleichung 1).

1	2	3
Nr. des Versuchs	Material	Porendurchmesser d in Mikron (0,001 mm), Mittelwerte
37	Ton Meissen	0,48
34	Ton P 1	0,65
38	Filtermasse D	1,0
33	Ton P 28 b	1,1
35	Ton P 25	2,2
39	Filtermasse M	4,0
32	Glas	5,3
36	Ton P 51	11,0
41	Filtermasse P P	18,2
40	Filtermasse H B	20,0

In Zahlentafel 2a) findet man neben Diaphragmen mit recht engen Porendurchmessern (0,48 Mikron) solche mit sehr weiten Kapillaren (20 Mikron). Die mechanische Siebwirkung dieser Filtermaterialien wird somit durch die Leistungsprojektion genau erfaßt. Es darf natürlich nicht außer

Zahlentafel 2b

Versuche mit keramischen Diaphragmen; Reihenfolge der Versuchsmaterialien nach Gesamtporenfläche je cm² geordnet (Gleichung 2).

1	2	3	4
Nr. d. Versuchs	Material	Gesamtporenfläche Q je cm ² in cm ²	In % der Diaphragmenfläche
34	Ton P 1	0,0223	2,23
38	Filtermasse D	0,0457	4,57
32	Glas	0,116	11,6
36	Ton P 5	0,143	14,3
37	Ton Meissen	0,151	15,1
33	Ton P 28 b	0,155	15,1
39	Filtermasse M	0,361	36,1
35	Ton P 25 b	0,380	38,0
40	Filtermasse HB	0,394	39,4
41	Filtermasse PP	0,550	55,0

Zahlentafel 2c

Versuche mit keramischen Diaphragmen; Reihenfolge der Versuchsmaterialien nach Wasserdurchfluß in ccm/sec je 100 cm² Filterfläche bei 1 m Druckhöhe geordnet (Gleichung 4).

1	2	3
Nr. des Versuchs	Material	Filtrationsgeschwindigkeit v/t in ccm/sec
34	Ton P 1	3,7 · 10 ⁻³
37	Ton Meissen	1,2 · 10 ⁻²
38	Filtermasse D	2,6 · 10 ⁻²
33	Ton P 28 b	7,0 · 10 ⁻²
35	Ton P 25 b	7,8 · 10 ⁻¹
32	Glas	2,0
39	Filtermasse M	3,7
36	Ton P 51	7,0
41	Filtermasse PP	7,8
40	Filtermasse HB	7,8

Zahlentafel 2d

Versuche mit keramischen Diaphragmen; Reihenfolge der Versuchsmaterialien nach Ohmschem Widerstand W je 100 cm² geordnet (Gleichung 5).

1	2	3
Nr. des Versuchs	Material	Ohmscher Widerstand W je 100 cm ² des Diaphragmas
41	Filtermasse PP	1,03
39	Filtermasse M	1,10
40	Filtermasse HB	1,23
35	Ton P 25 b	1,62
32	Glas	3,40
33	Ton P 28 b	4,35
37	Ton Meissen	4,77
36	Ton P 51	4,91
38	Filtermasse D	10,0
34	Ton P 1	28,0

acht gelassen werden, daß für die selektive Fähigkeit eines Filtermaterials nicht nur seine Porenweiten, sondern noch andere Eigenschaften, wie elektrischer Ladungssinn, Adsorptionsvermögen usw. maßgebend sind.

Zahlentafel 2b) zeigt die nach Gleichung (2) berechneten Gesamtporenweiten Q der einzelnen Filtermaterialien in cm² je cm² der Diaphragmenfläche; die Zahlen der Spalte 3 mit 100 multipliziert liefern somit die in Spalte 4 befindlichen prozentuellen Porenflächen. Die Bedeutung dieser Unterschiede und die Möglichkeit ihrer exakten Bestimmung ist einleuchtend.

Zahlentafel 2c) enthält die Durchflußleistung v/t in ccm/sec für klares destilliertes Wasser je 100 cm² Filterfläche bei 1 m Wasserdruckhöhe. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchskörpern sind bei dieser Zahlentafel noch schärfer ausgeprägt, als bei der Tafel 2b). Zu bemerken ist noch, daß die Reihenfolge der Diaphragmenmaterialien nach den Tafeln 2b) und 2c) nicht die gleiche ist. Die Berechnung der Werte der Tafel 2c) erfolgte nach der Gleichung

$$\frac{v}{t} = \frac{r^2 Q F H g}{8 L \eta}, \quad (4)$$

die auf einfache Weise durch Verknüpfung der Gleichungen (1) und (2) zu erlangen ist. Außer den Werten r und Q der Leistungsprojektion befinden sich in Gleichung (4) die Filterfläche F, die Wasserdruckhöhe H, die Erdbeschleunigung g, die Diaphragmendicke L und die Zähigkeit η der zu filtrierenden Flüssigkeit, also lauter Einsatzwerte, die leicht und sehr genau zu bestimmen sind.

Zahlentafel 2d) endlich zeigt die Ohmschen Widerstände der einzelnen, mit 1/10 normaler KCl-Lösung getränkten Diaphragmen, wiederum auf je 100 cm² Filterfläche bezogen. Die Werte dieser Gleichung sind nach Gleichung

$$W = \frac{L}{Q F \kappa} \quad (5)$$

berechnet, die durch Verknüpfung der Gleichung (2) mit der Definitionsgleichung des Ohmschen Widerstandes $W = \frac{1}{\kappa} \cdot C$ entsteht. Außer dem leistungsprojizierten Wert Q befindet sich in Gleichung (5) nur die Diaphragmendicke L, die Diaphragmenfläche F und die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten κ , also ebenfalls Werte, die leicht und sehr genau zu bestimmen sind. Zu bemerken ist, daß die Anwendbarkeit

der Gleichung (5) das Fehlen einer in die Waage fallenden Oberflächenleitung voraussetzt; ohne Korrektur gilt sie also nur für Elektrolyten mit genügend hoher Leitfähigkeit. Bei schlecht leitenden Elektrolyten ist eine Korrektur unter Berücksichtigung der Oberflächenleitung nötig, vgl. Fußnote auf Seite 149 u. Schrifttumhinweise unter Ziffer 6).

Die nach den ansteigenden Ohmschen Widerständen geordneten Versuchsmaterialien zeigen wiederum eine andere Reihenfolge, als bei den Zahlentafeln 2a) bis 2c); die in diesen vier Zahlentafeln niedergelegten Kennzahlen von Diaphragmen laufen also erfahrungsgemäß nicht miteinander parallel.

VI. Versuche mit Filtermaterialien aus Zellstoff, Zellstoffabkömmlingen etc.

Die vorhergehenden Versuche betrafen Diaphragmen, die aus starren, formbeständigen Stoffen hergestellt waren, deren Kapillarengänge bei Wassereinwirkung keiner quellungsbedingten Deformation unterlagen. Die Leistungsprojektion ergab daher zahlenmäßig konstante, jederzeit reproduzierbare Werte.

Die aus Zellstoff bestehenden Kapillarsysteme sind im Gegensatz hierzu keine starren, formbeständigen Körper, und ihre Kapillaren werden im Wasser je nach der chemischen Beschaffenheit des Zellstoffabkömmlings durch Quellung mehr oder weniger stark deformiert. Daher muß die Leistungsprojektion mehr oder weniger variable Werte, die Funktionen des Quellungs Vorganges sind und dann nur in Kurvenform ausgedrückt werden können, liefern.

Die Strömungsmessungen wurden bei diesen Membranen nur auf hydrodynamischem Wege durchgeführt, weil die elektroosmotischen Messungen infolge der schwer konstant zu erhaltenden elektrischen Versuchsdaten nicht ausreichend genau ausgeführt werden konnten.

Zellophanfolien. Dicke des Diaphragmas $L = 0,002$ cm; durchströmte Fläche $F = 3,7$ cm²; Versuchsdauer 7 Tage, um zu beobachten, ob die Quellung während längerer Zeit zunimmt oder zu einem stabilen Endwert gelangt. Druckhöhe $H = 105$ – 106 cm; Temperatur 16 bis 18° C. Wasserdurchfluß kurz nach Versuchsbeginn $v/t = 1,60 \cdot 10^{-4}$ ccm/sec, er bleibt während der sieben Versuchstage praktisch gleich. ($1,33$ bis $175 \cdot 10^{-4}$ ccm/sec). Der endgültige Quellungs Zustand wird somit sehr schnell nach erfolgter Benetzung erreicht. Der mit Gleichstrom und mit $Zn/ZnSO_4$ — Elektroden gemessene Ohmsche Widerstand des Diaphragmas

war sehr gering (für $3,7$ cm² nur $W = 0,85$ Ohm), woraus sich der Wert der Widerstandskapazität $C = 0,00892$ errechnet. Aus diesen Einzelheiten ergibt die Leistungsprojektion:

$$\begin{aligned} r &= 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm,} \\ Q &= 0,06 \text{ cm}^2 \text{ je cm}^2 \text{ Diaphragmenfläche,} \\ n &= 1,76 \cdot 10^{10} \text{ Poren je cm}^2 \text{ Diaphragmenfläche.} \end{aligned}$$

Zellophan ist hiernach einem außerordentlich feinporigem Material gleich, dessen Porenweite $d = 20$ Millimikron beträgt, d. h. rund 200 Wassermoleküle finden in den Kapillaren nebeneinandergereiht Platz. Für größere Moleküle müßte daher die Membran undurchlässig sein. Sie erwies sich in der Tat kongodicht. Doch ist die Gesamtporosität des Zellophans nicht erheblich, weil sich aus dem Wert des $Q = 0,06$ eine offene Porenfläche von nur 6% ergibt, während beispielsweise beim „Ultrafeinfilter feinst“ (Versuch Nr. 47) bei noch geringerer Porenweite eine offene Porenfläche von 54% festgestellt werden konnte.

„Membranfilter feinst“. Das Filter wird von der Herstellerin in wasserfeuchtem Zustand (zwischen feuchtem Filterpapier) angeliefert. Dicke der Membrane $L = 0,005$ cm, durchströmte Fläche $F = 3,7$ cm², Druckhöhe $H = 104,7$ cm, Temperatur 17° C. Der Wasserdurchfluß v/t ließ sich nicht konstant halten, nahm vielmehr schon nach 10 bis 20 Min. Filtrationsdauer merkbar und dann immer weiter ab. Da man unmöglich annehmen konnte, daß die vor den Messungen viele Monate unter Wasser gelagerten Filter noch dermaßen variable Porenweiten besitzen, blieb nur die Erklärung übrig, wonach die losgelösten Fasern des nassen Filtrierpapiers, zwischen denen die Membranfilter eingepackt waren, sich bei der Messung durch die Strömung in die Poren treiben ließen und sie dabei mehr und mehr verstopften. In der Tat, zeigte das Mikroskop in der Aufbewahrung der Flüssigkeit der Diaphragmen reichlich Papierfasern. Eine restlose Entfernung der sehr zäh haftenden Papierfasern von der Filteroberfläche war durch Abspülen oder Abspritzen nicht zu bewirken. Daher wurde für die Leistungsprojektion nur der Anfangswert des $v/t = 4,7 \cdot 10^{-4}$ eingesetzt. Bereits nach 30 Minuten Strömungsdauer sank dieser Wert auf $4,4 \cdot 10^{-4}$ ccm/sec. und dann immer weiter. Diese Ergebnisse zeigen, daß eine Anlieferung und Lagerung zwischen leichtfaserndem, feuchtem Filtrierpapier unvorteilhaft und nicht ratsam ist. Der mit Gleichstrom und mit $Zn/ZnSO_4$ — Elektroden gemessene Ohmsche Widerstand des Diaphragmas war höher als bei Zellophan, er betrug für $3,7$ cm² Diaphragmenfläche $W = 2,6$ Ohm, woraus sich eine Widerstandskapazität $C = 0,02$ errechnet. Dementsprechend ergibt die Leistungsprojektion:

$$\begin{aligned} r &= 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm,} \\ Q &= 0,056 \text{ cm}^2 \text{ je cm}^2 \text{ Membranfläche,} \\ n &= 1,8 \cdot 10^9 \text{ Poren je cm}^2 \text{ Membranfläche} \end{aligned}$$

Die Porenweiten dieses Filters waren daher mit $d = 62$ Millimikron etwa dreimal so groß wie die des Zellophans, seine Gesamtporosität mit rund 5,6% freier Porenfläche bewegte sich etwa im gleichen Rahmen, wie beim Zellophan.

„Membranfilter fein“. Die Bemerkungen für Versuch 46 gelten auch für diesen Versuch; für die Leistungsprojektion wurden daher aus den gleichen Gründen nur die Anfangswerte angewandt. Dicke der Membrane $L = 0,0035$ cm, durchströmte Fläche $F = 3,7$ cm², Druckhöhe $H = 16,8$ cm, Temperatur 18° C. Der Anfangs-Wasserdurchfluß war $v/t = 1,63 \cdot 10^{-3}$ cm/sec. Der mit Gleichstrom mit Zn/ZnSO₄-Elektroden gemessene Widerstand des Diaphragmas betrug für 3,7 cm² Diaphragmenfläche $W = 0,82$ Ohm, woraus sich eine Widerstandskapazität $C = 9,2 \cdot 10^{-3}$ errechnet. Dementsprechend liefert die Leistungsprojektion:

$$\begin{aligned} r &= 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm,} \\ Q &= 0,103 \text{ cm}^2 \text{ je cm}^2 \text{ Diaphragmenfläche,} \\ n &= 4,3 \cdot 10^8 \text{ Poren je cm}^2 \text{ Diaphragmenfläche.} \end{aligned}$$

Die Porenweiten dieses Membranfilters waren mit $d = 174$ Millimikron etwa 3 mal so groß wie bei der Sorte „feinst“, auch die Porenfläche war erheblich größer, und betrug 10,3% der Filterfläche.

„Membranfilter mittelfein“. Aus den vorher dargelegten Gründen wurden auch diesmal die Anfangswerte des Strömungsversuchs angewandt. Dicke des Diaphragmas $L = 0,006$ cm, durchströmte Fläche $F = 3,7$ cm², Druckhöhe $H = 16,8$ cm, Temperatur 18° C. Der Anfangs-Wasserdurchfluß war $v/t = 8,7 \cdot 10^{-3}$ cm/sec. Der mit Gleichstrom mit Zn/ZnSO₄-Elektroden gemessene Widerstand des Diaphragmas betrug für 3,7 cm² nur $W = 0,27$ Ohm; hieraus ergibt sich die Widerstandskapazität $C = 3 \cdot 10^{-3}$. Die Leistungsprojektion liefert aus diesen Werten:

$$\begin{aligned} r &= 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ cm,} \\ Q &= 0,54 \text{ cm}^2 \text{ je cm}^2 \text{ Membranfläche,} \\ n &= 1,3 \cdot 10^9 \text{ Poren je cm}^2 \text{ Membranfläche.} \end{aligned}$$

Zwischen dieser und der vorhergehenden Sorte Membranfilter besteht somit ein erheblicher Sprung bezüglich der offenen Filterfläche, die 54% gegenüber 10,3% betrug; die Porenweite mit rund $d = 230$ Millimikron ist demgegenüber nur etwa doppelt so groß, wie bei der vorhergehenden Sorte.

„Membranfilter grob“. Ausführung wie vorhin. Dicke des Diaphragmas $L = 0,008$ cm, durchströmte Fläche $F = 3,7$ cm², Wasserdruckhöhe $H = 16,3$ cm, Temperatur 18° C. Der Anfangs-Wasserdurchfluß war $5,55 \cdot 10^{-2}$ cm/sec. Der mit Gleichstrom mit Zn/ZnSO₄-Elektroden gemessene Widerstand des Diaphragmas betrug für 3,7 cm² $W = 0,27$ Ohm, wie bei Sorte „Mittelfein“; hieraus ergibt sich die Widerstandskapazität $C = 3 \cdot 10^{-3}$. Die Leistungsprojektion liefert die Werte:

$$\begin{aligned} r &= 2,95 \cdot 10^{-5} \text{ cm,} \\ Q &= 0,67 \text{ cm}^2 \text{ je cm}^2 \text{ Membranfläche,} \\ n &= 2,4 \cdot 10^8 \text{ Poren je cm}^2 \text{ Membranfläche.} \end{aligned}$$

Der Porendurchmesser mit $d = 590$ Millimikron ist somit wiederum mehr als verdoppelt der vorhergehenden Stufe gegenüber und erreicht den der beiden dichtesten bisher untersuchten keramischen Filter, bei denen $d = 480$ bzw. 650 Millimikron betrug. (Versuche 37 und 34, vgl. Zahlentafel 5a). Verglichen mit den beiden keramischen Filtern besaß jedoch der „Membranfilter grob“ mit 67% offener Filterfläche gegenüber 15% bzw. 2,23% einen höchst bedeutenden Vorsprung.

„Ultrafeinfilter feinst“. Wie die Membranfilter, wurden auch die Ultrafeinfilter von der Erzeugerin zwischen feuchtem Filterpapier verpackt geliefert. Entsprechend zeigten auch sie bei den Strömungsmessungen stark abnehmende Durchflußzahlen. Für die Leistungsprojektion durften daher ebenfalls nur die Anfangswerte eingesetzt werden. Dicke des Diaphragmas $L = 0,012$ cm, durchströmte Fläche $F = 3,7$ cm², Wasserdruckhöhe $H = 104,5$ cm, Temperatur 17° C. Der Anfangs-Wasserdurchfluß war $v/t = 7,2 \cdot 10^{-5}$ cm/sec. Der mit Gleichstrom mit Ag/AgNO₃-Elektroden gemessene Widerstand des Diaphragmas betrug für 3,7 cm² 0,64 Ohm; hieraus die Widerstandskapazität $C = 0,006$. Die Leistungsprojektion ergab:

$$\begin{aligned} r &= 6 \cdot 10^{-7} \text{ cm,} \\ Q &= 0,54 \text{ cm}^2 \text{ je cm}^2 \text{ Membranfläche,} \\ n &= 4,7 \cdot 10^{11} \text{ Poren je cm}^2 \text{ Membranfläche.} \end{aligned}$$

Dieses Filtermaterial besitzt somit die extreme Porenweite von $d = 12$ Millimikron, und die sehr hohe offene Porenfläche von 54%.

„Ultrafilter fein“. Dicke des Diaphragmas $L = 0,015$ cm, durchströmte Fläche $F = 3,7$ cm², Wasserdruckhöhe $H = 103,5$ cm, Temperatur 18° C. Der Anfangs-Wasserdurchfluß war $v/t = 7,09 \cdot 10^{-4}$ cm/sec. Der mit Gleichstrom mit Zn/ZnSO₄-Elektroden gemessene Widerstand betrug für 3,7 cm² $W = 0,70$ Ohm, woraus sich eine Widerstandskapazität $C = 7,86 \cdot 10^{-3}$ errechnet. Die Leistungsprojektion liefert die Werte:

$$\begin{aligned} r &= 2,15 \cdot 10^{-6} \text{ cm,} \\ Q &= 0,51 \text{ cm}^2 \text{ je cm}^2 \text{ Membranfläche,} \\ n &= 3,5 \cdot 10^{10} \text{ Poren je cm}^2 \text{ Membranfläche.} \end{aligned}$$

Neben einer etwa dreifachen Porenweite ($d = 43$ Millimikron) gegenüber der Sorte „feinst“ besitzt dieser Filter ebenfalls die sehr beachtliche offene Porenfläche von 51%.

„Ultrafeinfilter mittel“. Dicke des Diaphragmas $L = 0,016$ cm, durchströmte Fläche $F = 3,7$ cm², Wasserdruckhöhe $H = 103,5$ cm, Temperatur 18° C. Der Anfangs-Wasserdurchfluß war $v/t = 1,8 \cdot 10^{-3}$ cm/sec. Der mit Gleichstrom mit

Zn/ZnSO₄-Elektroden gemessene Widerstand betrug für 3,7 cm² $W = 0,80$ Ohm, woraus sich die Widerstandskapazität $C = 8,9 \cdot 10^{-3}$ ergibt. Die Leistungsprojektion liefert somit die Werte:

$$\begin{aligned} r &= 3,66 \cdot 10^{-6} \text{ cm,} \\ Q &= 0,48 \text{ cm}^2 \text{ je cm}^2 \text{ Membranfläche,} \\ n &= 1,1 \cdot 10^{10} \text{ Poren je cm}^2 \text{ Membranfläche.} \end{aligned}$$

Neben einer knappen Verdoppelung der Sorte „fein“ gegenüber ($d = 73$ Millimikron) blieb die offene Porenfläche mit 48% etwa in der bisherigen Größenordnung.

„Ultrafeinfilter grob.“ Dicke des Diaphragmas $L = 0,025$ cm, durchströmte Fläche $F = 3,7$ cm², Wasserdruckhöhe $H = 26,5$ cm, Temperatur 18° C. Der Anfangs-Wasserdurchfluß war $v/t = 3,56 \cdot 10^{-3}$ cm/sec. Der mit Gleichstrom mit Zn/ZnSO₄-Elektroden gemessene Widerstand des Diaphragmas betrug für 3,7 cm² $W = 0,96$ Ohm, woraus sich eine Widerstandskapazität $C = 0,0108$ ergibt. Die Werte der Leistungsprojektion sind demnach:

$$\begin{aligned} r &= 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm,} \\ Q &= 0,62 \text{ cm}^2 \text{ je cm}^2 \text{ Membranfläche,} \\ n &= 1,6 \cdot 10^9 \text{ je cm}^2 \text{ Membranfläche.} \end{aligned}$$

Die Porenweite mit $d = 220$ Millimikron nähert sich bereits der des feinsten keramischen Filters; bezüglich der offenen Filterfläche ist dieses Filtermaterial mit dem enormen Wert von 62% den dichteren keramischen Filtern weit überlegen.

Dialyse-Pergamentpapier. Dicke des Diaphragmas $L = 0,013$ cm, durchströmte Fläche $F = 3,7$ cm², Wasserdruckhöhe $H = 78,5$ cm, Temperatur 17° C. Der Wasserdurchfluß ist im Gegensatz zu den Membran- und Ultrafeinfiltern konstant, sobald der Filter völlig durchgequollen ist, was nach bemerkenswert kurzer Zeit der Fall ist. Der endgültige, stabile Wert des $v/t = 4,6 \cdot 10^{-6}$ ist äußerst gering. Der mit Gleichstrom und Ag/AgNO₃-Elektroden gemessene Widerstand des Diaphragmas betrug für 3,7 cm² $W = 3,78$ Ohm, woraus sich die Widerstandskapazität $C = 0,0359$ ergibt. Die Leistungsprojektion liefert hieraus die Werte:

$$\begin{aligned} r &= 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm,} \\ Q &= 0,1 \text{ cm}^2 \text{ je cm}^2 \text{ Membranfläche,} \\ n &= 1,7 \cdot 10^{11} \text{ Poren je cm}^2 \text{ Membranfläche.} \end{aligned}$$

Dieses Material besitzt also eine noch geringere Porenweite, ($d = 8,6$ Millimikron), als das „Ultrafeinfilter feinst“, hat dafür aber eine weit geringere offene Porenfläche, nämlich 10 gegen 54%.

Filterpapier Sorte 595. Dicke $L = 0,015$ cm, durchströmte Fläche $F = 3,7$ cm², Wasserdruckhöhe $H = 14$ cm, Temperatur 16° C. Der Wasserdurchfluß v/t ist höchst inkonstant, er nimmt dauernd sehr stark ab, und zwar nicht, wie bei den „Membran-“ und „Ultrafeinfiltern“, infolge von außen, von der Verpackung kommenden Verunreinigungen, sondern wegen der unaufhaltsam fortschreitenden Quellung des Fasermaterials. Ein maßgeblicher v/t -Wert besteht somit nicht, auch die Bestimmung eines Anfangswertes wäre ohne Interesse, weil er nicht, wie bei den „Membran-“ und „Ultrafeinfiltern“ durch Ausschaltung von außen hinzugelanger Verunreinigungen realisierbar wäre. Die Strömungsmessungen liefern somit variable $\Delta v/\Delta t$ -Werte, die in Kurvenform zu veranschaulichen sind.

Die Messungen wurden diesmal auf drei Tage verteilt, und zwar so, daß jeden Tag 6 mal je 50 ccm destilliertes Wasser bei $H = 14$ cm Druckhöhe durch den Filter getrieben wurde. Zwischen durch ruhte das Wasser im Gerät. Am ersten Tag fiel der Wert des $\Delta v/\Delta t$ von $8,7 \cdot 10^{-1}$ auf $4,7 \cdot 10^{-1}$ cm/sec, am zweiten Tag von $2,2 \cdot 10^{-1}$ auf $1,0 \cdot 10^{-1}$ cm/sec, und am dritten Tag von $4,1 \cdot 10^{-2}$ auf $1,3 \cdot 10^{-2}$ cm/sec.

Der elektrische Widerstand des Filters, mit Gleichstrom und Zn/ZnSO₄-Elektroden gemessen, betrug für 3,7 cm² Diaphragmenfläche $W = 2,6$ Ohm, und änderte sich während des dreitägigen Versuchs nicht so stark, daß Unterschiede hätten bemerkt werden können. Zu beachten ist hierbei, daß die Widerstandsmessung mit Gleichstrom noch nicht von derselben Genauigkeit ist, wie die Strömungsmessung. Hinzu kommt, daß die Dicke des Diaphragmas beim Filterpapier im Laufe der mehr-tägigen Messung durch die fortschreitende Quellung ebenfalls inkonstant ist. Aus diesen Gründen ist der aus dem Widerstand errechnete Widerstandskapazität $C = 0,0273$ nur als größenordnungsmäßig richtig anzusehen.

Die leistungsprojizierten Kapillarweiten in Abhängigkeit von der durchströmten Wassermenge während der dreitägigen Versuchsdauer sind aus den Kurven der Abb. 6 ersichtlich.

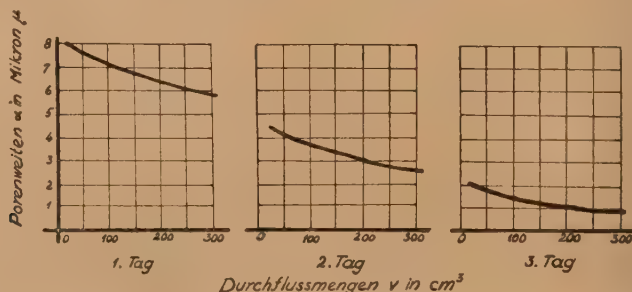


Abb. 6 Leistungsprojektion bei Filterpapier Sorte 595; Abhängigkeit der Kapillardurchmesser d von der Durchflußmenge v .

Das Ergebnis der Leistungsprojektion ist:

$r = \begin{cases} \text{I. Tag: von 3,9 auf 2,9 Mikron fallend,} \\ \text{II. Tag: von 2,6 auf 1,3 Mikron fallend,} \\ \text{III. Tag: von 0,8 auf 0,5 Mikron fallend,} \end{cases}$
 $Q = 0,15 \text{ cm}^2 \text{ je cm}^2 \text{ Membranfläche,}$
 $n = \text{von } 3,1 \cdot 10^5 \text{ bis } 2,0 \cdot 10^7 \text{ Poren je cm}^2 \text{ steigend}$

In drei Tagen fällt also die Porenweite dieses Filters auf fast den achten Teil des ursprünglichen Wertes. Da die offene Gesamtporenfläche Q während dieser Zeit praktisch unverändert bleibt, erhöht sich die Filtrationsdauer, dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz entsprechend, mit der vierten Potenz der Porenweite. So betrug die Durchflußzeit für je 50 ccm Wasser anfangs nur 57 Sekunden, am Ende des dritten Tages 3720 Sekunden. Welche Bedeutung diese Strömungsverhältnisse, also die Ergebnisse der Leistungsprojektion, für die Filtrationstechnik bzw. für die Klärung der zugehörigen Fragen besitzen, mögen diese Zahlen zeigen.

Filtrierpapier, Sorte 589³. Versuchsausführung wie vorhin, jedoch nur zwei Tage lang. Dicke $L = 0,012 \text{ cm}$, durchströmte Fläche $F = 3,7 \text{ cm}^2$, Wasserdruckhöhe $H = 13,4 \text{ cm}$, Temperatur 16° C . Der Wasserdurchfluß $\Delta v / \Delta t$ ist ähnlich rückläufig, wie bei Versuch 43, und sinkt am ersten Tag von $1,7 \cdot 10^{-1}$ auf $5,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec}$, am zweiten Tag von $1,9 \cdot 10^{-2}$ auf $7,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm/sec}$.

Auch bei dieser Filtrierpapiersorte konnte während der Versuchsdauer eine merkliche Änderung des elektrischen Widerstandes (2,6 Ohm für $3,7 \text{ cm}^2$ Membranfläche) nicht festgestellt werden.

Die leistungsprojizierten Werte waren:

$r = \begin{cases} \text{I. Tag: von 1,8 auf 0,99 Mikron fallend,} \\ \text{II. Tag: von 0,6 auf 0,36 Mikron fallend,} \end{cases}$
 $Q = 0,12 \text{ cm}^2 \text{ je cm}^2 \text{ Diaphragmenfläche.}$

Wenn man die untersuchten beiden Filtrierpapiersorten miteinander vergleicht, sieht man, daß die normale Sorte (erstes Papier) zwar anfangs wesentlich weitpo-

riger ist, als die verdichtete Sorte, (2. Papier), aber nach längerer Wässerung die Unterschiede immer mehr verschwinden.

Kalbpergament, gelb, durchscheinende Sorte. Dicke des Diaphragmas $L = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$, durchströmte Fläche $F = 3,7 \text{ cm}^2$, Wasserdruckhöhe $H = 73,5 \text{ cm}$, Temperatur 17° C . Die Beobachtung der $\Delta v / \Delta t$ -Werte wurde auf sechs Tage ausgedehnt, doch konnte eine charakteristische Änderungsrichtung nicht beobachtet werden; es wurden vielmehr anfangs unregelmäßig schwankende, aber stets in derselben Größenordnung bleibende Werte erhalten, die am fünften Tag praktisch konstant wurden, wie aus dem Kurvenbild der Porendurchmesser d auf Abb. 7 hervorgeht. Der elektrische Widerstand der Membrane betrug für die gesamte Versuchsdauer bei $3,7 \text{ cm}^2$ Diaphragmenfläche $W = 6,4 \text{ Ohm}$, woraus sich eine Widerstandskapazität $C = 0,06$ errechnet. Die Leistungsprojektion ergab:

$r = \begin{cases} \text{I. Tag: 4,1 bis 3,1 Millimikron,} \\ \text{II. Tag: 2,7 bis 3,9 Millimikron,} \\ \text{III. Tag: 4,1 Millimikron,} \\ \text{IV. Tag: 4,4 Millimikron,} \\ \text{V. Tag: 4,9 Millimikron,} \\ \text{VI. Tag: 4,9 Millimikron,} \end{cases}$
 $Q = 0,08 \text{ cm}^2 \text{ je cm}^2 \text{ Diaphragmenfläche,}$
 $n = 1,0 \text{ bis } 3,4 \cdot 10^{11} \text{ Poren je cm}^2 \text{ Diaphragmenfläche.}$

Kalbpergament gehört somit, ähnlich dem Dialysenpergamentpapier und dem Ultrafeinfilter, zu den dichtesten Diaphragmen; es besitzt eine Porenweite d unter 10 Millimikron und eine offene Porenfläche von 8%.

Kalbpergament, weiß, undurchsichtige Sorte. Dicke des Diaphragmas $L = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$, durchströmte Fläche $F = 3,7 \text{ cm}^2$, Wasserdruckhöhe $H = 73 \text{ cm}$, Temperatur 18° C . Die $\Delta v / \Delta t$ -Werte wurden drei Tage lang beobachtet, wobei etwas stärkere Schwankungen auftraten, als bei Versuch vorher. Der elektrische Widerstand, ebenfalls mit Gleichstrom und Zn/ZnSO_4 -Elektroden gemessen, betrug für $3,7 \text{ cm}^2$ während der gesamten Versuchsdauer ohne feststellbare Änderungen

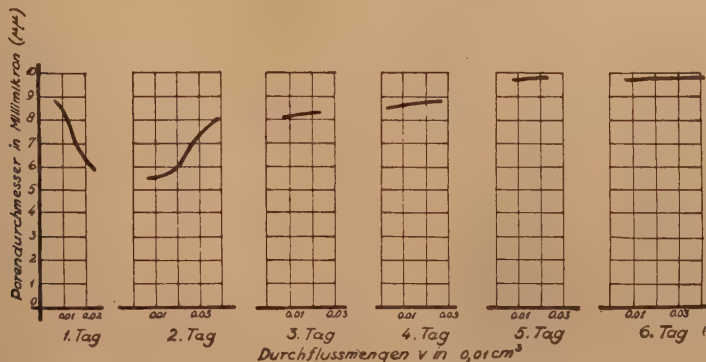


Abb. 7 Leistungsprojektion bei Kalbpergament (durchscheinende Sorte); Abhängigkeit der Porendurchmesser d von der Durchflußmenge v .

$W = 5,4$ Ohm, woraus sich eine Widerstandskapazität $C = 0,06$ errechnet. Die Leistungsprojektion ergab (vgl. auch die Kurve der Abb. 8) folgende Werte:

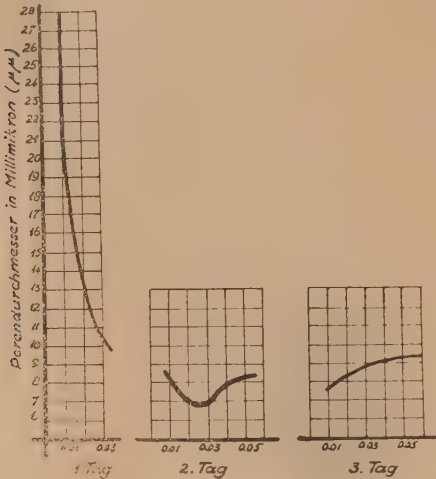


Abb. 8 Leistungsprojektion bei Kalbspergament, (undurchsichtige Sorte); Abhängigkeit der Porendurchmesser d von der Durchflußmenge v

$r = \begin{cases} \text{I. Tag: 14 bis 5,2 Millimikron,} \\ \text{II. Tag: 3,5 bis 4,2 Millimikron,} \\ \text{III. Tag: 3,9 bis 4,6 Millimikron,} \end{cases}$
 $Q = 0,08 \text{ cm}^2 \text{ je cm}^2 \text{ Diaphragmenfläche,}$
 $n = 12 \text{ bis } 1,3 \cdot 10^{10} \text{ Poren je cm}^2 \text{ Diaphragmenfläche.}$

Worauf dies starke Schwanken der Ergebniswerte insbesondere bei der letzten Sorte Kalbspergament zurückzuführen ist, konnte bisher nicht ermittelt werden.

VII. Schlußbemerkung:

Die dargelegten Versuche zeigen, daß die Leistungsprojektion in der Lage ist, die ganze Stufenleiter von Kapillarenweiten von wenigen Millionstel Millimeter aufwärts mit grundsätzlich einfachen Mitteln zu erfassen. Sie läßt auch mit großer Genauigkeit die Änderungen der Kapillarabmessungen während eines Quellungs- oder anderen Vorganges verfolgen. Gerade, wo die Erfassung von Änderungen erforderlich ist,

können, allerdings neue Fragen für den Experimentator entstehen, namentlich, wenn die Änderungen durch irgendwelche Lebensvorgänge entstehen, wie etwa bei der Einwirkung von Heilstoffen oder Giften auf pflanzliche wie tierische Organe. Es wird von Fall zu Fall zu entscheiden sein, ob man bei derartigen Aufgaben zu Modellversuchen greifen muß oder nur der Versuch an lebenden Organismen übrig bleibt.

Zusammenfassung

Sämtliche Kapillaren in der belebten Natur und auch die Kapillarsysteme, die die Technik herstellt, haben eine strömende, eine elektroosmotische oder eine Ohmsche Leitung zu bewerkstelligen bzw. zu steuern.

Trotz dieser umfassenden Bedeutung der Kapillarsysteme gab es bisher keine physikalisch eindeutige Methode, um die Porenweite und Gesamtporenfläche solcher Kapillarsysteme physikalisch einwandfrei, reproduzierbar zu messen.

Schuld daran trägt die vollständige Ungleichheit der Kapillaren in irgend einem System. Deshalb war es in vielen Fällen auch nicht einmal möglich, einwandfrei geometrische Mittelwerte zu erlangen.

Die in vorliegender Arbeit besprochene Methode der Leistungsprojektion ermöglicht es, auch komplizierte und ungleichförmige Kapillarsysteme zu charakterisieren.

Die durch die Leistungsprojektion erhaltenen Werte sind physikalisch exakt und lassen sich jederzeit reproduzieren.

Literaturverzeichnis

- ¹⁾ R. Zsigmondy Kolloidchemie, 5. Aufl., 1, 63; P. Grabar, Cold, Spring Harb. Symp. of Quant. Biol. 6 (1938); A. Frey Wyssling, Protoplasma 27, 372 (1937); H. Bechhold, Z. physik. Chem. 64, 328—42 (1908); H. Bechhold, Z. physik. Chem. Abt. A, 142, 1—24 (1929); J. S. Anderson, „Die Struktur der Kieselsäure“, Diss. (Göttingen 1914); H. Adzumi, Bull. chem. Soc. Jap. 12, 304 (1937), vgl. auch G. Lochmann, Angew. Chem. 53, 505 (1940).
- ²⁾ R. Zsigmondy, wie oben.
- ³⁾ H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7, 337 (1879).
- ⁴⁾ J. Perrin, J. Chim. phys. 2, 601 (1904).
- ⁵⁾ Kohlrausch, Prakt. Phys. 17. Aufl. (Leipzig 1935), S. 575.
- ⁶⁾ v. Smoluchowski, Anzeiger d. Akad. Wiss. Krakau (1903), S. 185; Phys. Z. 6, 529 (1905); ausführliche Darstellung der Oberflächenleitung mit Literaturhinweisen vgl.: J. J. Bikermann, Kolloid-Z. 72, 100—108 (1935).

Aus der Forschungsanstalt für landwirtschaftliche Gewerbepflege, Giengen a. d. Brenz

Über die Fähigkeit von Zuckerlösungen, in Gegenwart geeigneter Kolloide Gasbläschen zu halten

Von Hans Schmalfuß, mitbearbeitet von Hermann Schoppe und Rosemarie Recke

(Eingegangen am 20. 2. 1950)

1. Die Aufgabe

Wenn man Flüssigkeiten verarbeitet, die neben Zucker bestimmte organische Kolloide¹⁾ enthalten, so treten bisweilen sehr beständige Schäume auf. Sie können die Arbeit, z. B. in Zuckerfabriken oder Brenneereien, zur Qual machen. Für andere Zwecke könnten sie jedoch recht erwünscht sein. Es lohnt sich daher, an einem Beispiele den Bedingungen nachzugehen, unter denen solche Schäume entstehen, und die schaumgünstigsten Bedingungen anzugeben²⁾. Hierzu braucht man ein zuverlässiges Arbeitsgerät.

2. Das Arbeitsgerät

Um Flüssigkeiten auf ihre Schaumfähigkeit zu prüfen, verwenden wir eine „Bauknecht-Allzweck-Küchenmaschine“ (Hamburg) mit Rührwerk-Aufsteckteil, Type R, die sie in der Küche zum Aufschlagen von Sahne verwendet wird. Für unsere Zwecke bauten wir sie so um, daß sie durch einen Drehwiderstand, der die eingeschalteten Ohm abzulesen gestattet, auf Drehzahlen zwischen 300 und 500 je Minute (Schlaggeschwindigkeit) nach Wunsch eingeregelt werden kann. Ein „Tourenzähler“³⁾ gibt die Drehzahl je Minute an, ein Milliampèremeter die Stromaufnahme und ein Wattmesser die Leistung. Gelegentlich benutzten wir zum Vergleich eine Schlagmaschine „Herbst“ (Halle a. d. S.).

Um mit dem Arbeitsgerät gute Schäume erzeugen zu können, muß man die Veränderlichen kennen.

3. Die Veränderlichen

Unter Veränderlichen soll hier all das verstanden werden, was man willkürlich ändern kann, um den Schaum hervorzurufen oder zu bessern. Die Grenze gegenüber den nur meßbaren Größen ist nicht scharf. Denn diese werden sich zwar meist nur abhängig von anderen Größen ändern. Sie können aber in Sonderfällen auch frei gewählt werden, wie das spez. Gewicht, und gehören dann zu den Veränderlichen.

a) Stoffliche Veränderliche: Die Stoffe können meist nach Art, Zusammensetzung, Maß und Teilchengröße verändert

werden. So kann man statt Rohrzucker einen anderen Zucker wählen. Er kann wasserhaltig oder wasserfrei sein. Man kann viel oder wenig von ihm nehmen, grobe Kristalle oder Pulver. Ähnliches gilt für die Kolloide und die Zusatzstoffe. Die Fülle der Möglichkeiten ist hier so groß, daß man sich beschränken muß.

b) Gerätliche Veränderliche: Bei gegebener Stromart kann man verschiedene Schlagmaschinen vergleichen, ihren Werkstoff ändern, die Form des Besens und des Topfes, die Ausschlagweite des Besens, Schlaggeschwindigkeit, Schlagdauer usw. Auch hier haben wir uns auf das wichtigste beschränkt.

c) Andere Veränderliche: Am wichtigsten sind hier Gesamtversuchsmenge, Zugabezeitpunkt für die Stoffe, Quellzeit, Quellwärmegrad, Schlagwärmegrad und Sauerkeitsgrad. Außer den Veränderlichen gibt es hier noch andere zu messende Größen und zu beobachtende Erscheinungen.

4. Zu messende Größen und zu beobachtende Erscheinungen

Nicht für jeden Versuch lohnt es sich, alle meßbaren Größen zu messen und alle Erscheinungen zu beobachten. In Betracht kommen:

a) vor dem Schlagen: Wärmegrad, spez. Gewicht, Zähigkeit und mikroskopisches Bild.

b) Während des Schlagens: Schlagbeginn, die verschiedenen Schlaggeschwindigkeiten und ihre Dauer, die Gesamtschlagdauer, die Bestzeit, die Unterbrechungen, das Schlag-Ende, die Stromaufnahme, der Stromwiderstand und die Leistung während des Schlagens.

c) Nach dem Schlagen, am Schaum: Steife, Aufbrechbarkeit, Tropfbeginn, Raumwuchs, Kantigkeit, Auftürmbarkeit, Standformtreue, Backformtreue, Zusammendrückbarkeit und Veränderung dabei, Blasen gleichmäßigkeit, Blasenanzahl/cm, Blasenplatzen, Geruch, Geschmack, Vollmundigkeit, Glanz und mikroskopisches Bild. Dann wird das Gesamturteil gefällt.

Um die Größen und Erscheinungen zu messen oder zu beobachten, sind besondere Meß- und Beobachtungsverfahren erforderlich.

5. Meß- und Beobachtungsverfahren

Zum Teil handelt es sich um übliche Messungen und Beobachtungen, die leicht durchzuführen sind, zum Teil um neue. Nicht alle befriedigen.

Des Besprechens wert sind folgende:

a) Die Schlaggeschwindigkeit: Hierunter versteht man die Drehzahl je Minute. Sie wird fortlaufend durch den „Tourenzähler“ angegeben, auf den die Drehachse des Besens ihre Drehungen überträgt. Man kann sie willkürlich durch den meßbaren Widerstand regeln.

b) Die Stromaufnahme, am Milliampèremeter abgelesen, zeigt durch ihren Rückgang an, wann der Bestpunkt des Schaumes während des Schlagens überschritten ist.

c) Die Leistung, am Wattmesser abgelesen, zeigt noch unmitttelbarer und klarer den Wendepunkt im Werdegang des Schaumes an. Es ist der entscheidende Anhalt, wann der Schaum am besten und der Versuch abzubrechen ist (Beispiel siehe Übersicht 1).

Übersicht 1

250 ccm einer 2proz. Tylose-S-100-Lösung + 155 g Zucker bei 25° und der Schlaggeschwindigkeit 500 ununterbrochen geschlagen:

Minuten	Watt	Minuten	Watt
1	98	10	129
2	101	11	127
3	103	12	126
4	104	13	125
5	105	14	120
6	109	15	117
7	118	16	115
8	125	17	111
9	126	18	109

d) Die Schaumsteife wird, ähnlich wie wir dies bei Salben tun, durch folgende Urteile zunehmender Steife gekennzeichnet: flüssig, tropfend, fädelnd (in einem zusammenhängenden Faden abfließend wie Sirup), rüsselnd (in längerer Spitze abreißend, die sich, einem Elefantenrüssel vergleichbar, von selbst krümmt, sobald sie waagrecht gestellt wird), spitzend (in kurzer steifer Spitze abreißend, die sich auch waagrecht gerade hält). Diese Eigenschaften werden beim wiederholten Eintauchen, Herausziehen und Waagerechthalten des Schlagbesens beurteilt.

e) Die Aufbrechbarkeit wird mit einem 1 cm dicken, sauberen und trockenen Glasstab geprüft, der im Winkel von 45 Grad in den Schaum eingestochen und dann flugs emporgehoben wird. Ist der Schaum aufbrechbar, so bleibt der Weg des Glasstabes nach oben im Schaum ausgespart als Hohlraum stehen.

f) Der Tropfbeginn mißt die Zeitspanne, bis zu welcher sich der Schaum so weit in Gas und Flüssigkeit geschieden hat, daß der erste

Tropfen fällt. Der Tropfbeginn wird in einem 100-ccm-Trichter bestimmt, dessen Bein man mit dem Glasmesser abgeschnitten hat und in dessen Grunde eine passende Glasperle als loser Verschuß liegt. Der Trichter wird, im Gestell hängend, schnell mit über 100 ccm Schaum gefüllt, ohne daß die Hand ihn dabei erwärmt. Man stellt die Stoppuhr an und fährt mit einer Kante ober über den Trichterrand, um den Schaumüberschuß wegzustreifen. Sobald der erste Tropfen fällt, stoppt man die Uhr.

g) Der Raumwuchs gibt an, auf das Vielfache der ursprüngliche Raum der Schlagflüssigkeit durch das Schlagen angewachsen ist. Der Raumwuchs bestimmt man in einem leichten Becherglase von 250 ccm Inhalt. Man wägt das Glas zuerst leer und vermerkt sich das Leergewicht darauf. Dann wägt man es randvoll mit der ungeschlagenen blasenfreien, schließlich mit der geschlagenen Flüssigkeit, also dem Schaum, wobei man den Überschuß jeweils mit einer Kante wegstreift. Das Gewicht des ungeschlagenen Inhalts geteilt durch das des geschlagenen, ist der Raumwuchs. Diese Bestimmung ist wichtig. Aus reinen Gründen ist sie bei niederen Raumwüchsen genauer als bei hohen. Der Fehler geht aber auch beim hohen Raumwuchs 7 noch nicht über 0,3 hinaus.

h) Die Kantigkeit kennzeichnet gute Schaumtreue. Man beobachtet sie, indem man den Schaum mit günstigstem Druck durch eine Spritztülle, wie sie die Konditoren haben, nach Art der „Baisers“ formt. Einige Übung gehört hierzu. Die Tüllenmündung soll 4 Spitzen haben, die 1 cm lang zur Mitte hin vorragen und deren Winkel etwa 50° betragen. Die ausgesparten Winkel zwischen den Spitzen messen 10°. (Verstopft sich die Tülle während des „Spritzens“, so daß plötzlich unscharfe Formen entstehen, so saugt man kurz mit dem Munde Schaum hindurch, bis der Durchgang wieder ganz frei ist.) Die Kantigkeit ist um so größer, je schärfer die Kanten des austretenden Schaumstranges sind und je weniger sich die waagerechten Schaumbänder senken und verbiegen. Bisweilen verliert der Schaum durch Drücken seine Kantigkeit. Wenn man dies beobachtet, gibt man es an.

i) Die Auftürmbarkeit wird gemessen, indem man den Strang unter Druck nur ein Stück senkrecht hochführt und dann ohne Druck die Tülle hochzieht. Dann reißt der Strang ab und je höher der entstandene Turm ist, der noch steht ohne schlapp umzuknicken, umso höher ist die Auftürmbarkeit. Sie wird in cm gemessen. Der Fuß des Turmes darf nicht verbreitert sein.

j) Die Standformtreue setzt das Stehenbleiben scharfer Kanten voraus. Die Zeit der Formtreue wird gemessen. Sie kann nur Sekunden, sie kann aber auch Tage dauern.

k) Die Backformtreue setzt das Stehenbleiben scharfer Kanten während des Backens voraus. Diese Probe ist wichtig, weil es Schäume gibt, die schon bei Handwärme ihre Form verlieren, wogegen andere selbst bei 120° Backofenwärme ihre Form treu bewahren.

l) Die Zusammenrückbarkeit bestimmt man in einem „Kolbenprober nach Dr. Schmidt“. Man füllt ihn bei offenem Hahn und herausgenommenem Stempel von seiner weiten Öffnung her bis zum Teilstrich 50, setzt den wasserfeuchten Stempel ein, schließt den Hahn und stellt ein 5-kg-Gewicht mit der Mitte seiner Unterfläche frei-

schwebend auf den Stempelknopf. Dabei hält man die Röhre des Kolbenprobers fest und senkrecht in der Hand. Die Hunderteile, um welche die Schaumsäule zusammengedrückt wird, nennen wir die Zusammendrückbarkeit, (also: abgelesener Teilstrichunterschied mal 2). Man mißt sie an ein und derselben Probe dreimal. Meist liegen die Werte zwischen 18 und 36 %, am häufigsten um 30%³. Die Messung ist auf etwa 1% genau, vorausgesetzt, daß der ungefettete Stempel wasserfeucht leicht gleitet. Sollten ausnahmsweise die Werte in einer Richtung wandern, so wird dies vermerkt. Der Schaum verträgt dann das Drücken nicht.

m) Die Blasen gleichmäßigkeit wird mit bloßem Auge, aber auch bei 12facher Vergrößerung beobachtet und beurteilt.

n) Die Blasen zahl/cm wird an einem durchsichtigen Millimetermaßstab gemessen, an dessen Kante man etwas Schaum streift. Jeweils zählt man die Blasen auf einer 1 mm-Strecke bei 12-facher Vergrößerung und setzt den Gesamtwert aus 10 Einzelwerten als Summe zusammen. Die Messung ist ungenau.

o) Das Blasenplatzen wird bei 12-facher Vergrößerung binnen 10 Sekunden beobachtet, außerdem unmittelbar vorm Ohr gehört.

p) Der Glanz wird bei gedämpftem Tageslicht in der Aufsicht beurteilt. Genau zu messen, lohnt sich nicht. Je matter ein Schaum unter sonst gleichen Umständen ist, umso fester pflegt das Wasser gebunden zu sein. Sehr kantige Schäume glänzen oft nach dem Spritzen durch die 4-spitzige Tülle zunächst noch, werden aber nach einigen Minuten käsig-matt.

6. Versuchsteil

Schäume sind sehr empfindlich. Deshalb schaltet man, mindestens zu Anfang, zweckmäßig vor und hinter jede Versuchsreihe einen Grundversuch, um die Gewähr zu haben, daß nicht unerkannte Einflüsse die Ergebnisse viel stärker beeinflussen als die jeweils untersuchte Veränderliche. Hat man so den Einfluß jeder Veränderlichen geprüft, so wählt man alle so schaumgünstig wie möglich und untersucht nochmals unter diesen neuen Verhältnissen jede einzelne Veränderliche des Bedingungsbestandes. So strebt man, gleichsam in einer immer enger werdenden Wendel, dem Bestpunkt des Bedingungsbestandes für den betreffenden Schaum zu.

a) Das Wasser: Zunächst überzeugten wir uns, daß 250 ccm unseres Leitungswassers allein, das wir für diese Versuche benutzen wollten, bei Zimmerwärme binnen 12 Minuten bei der Schlaggeschwindigkeit 540 keinen Schaum ergibt. Es ist also mindestens noch Zucker erforderlich.

b) Zuckerlösung: Eine 41proz. (175 g Zucker + 250 g Wasser) wäßrige Rohrzuckerlösung ergab, ebenso behandelt, nur eine dünne Schicht ungleicher, bald platzender Blasen an der Oberfläche. Es ist also noch Kolloid erforderlich.

c) Kolloid:

1. Das Klumpen der Kolloidpulver
Als wir versuchten, quellfähige Pulver gleichmäßig in Wasser zu verteilen, klumpten sie so, daß sie sich nicht mehr gleichmäßig verteilen ließen. Drängte uns die Zeit nicht, konnten wir die Pulver am Vortage, so gut es ging, einrühren und dann am Versuchstage nach dem Quellen leicht gleichmäßig verteilen. Drängte aber die Zeit, so konnten wir den Übelstand beheben, indem wir die Pulver mit Zucker mischten und dann entweder das Wasser darauf gaben und mit dem Schneebesen durchrührten oder indem wir, unter Umschwenken des Wassers im Schlagtopf, das Pulver einstreuten. Klumpende quellfähige Pulver sollte man entweder am Vortage in die Flüssigkeit einrühren und am Versuchstage nachrühren oder am Versuchstag mit Zucker gemischt verarbeiten. Wir zogen es vor, die Quellstoffe am Vortage zu lösen und untersuchten so die uns zugänglichen quellfähigen Kolloide:

2. Die untersuchten Kolloide³⁾:

Wir prüften zunächst Sojalecithin, Kartoffelstärke, Johannisbrotkernmehl, Gummi arabicum, Tragant, Agar-Agar, der sich der Steife halber nicht schlagen ließ, Natriumalginate, Fondin und dann Tylosen. Die kolloiden Lösungen wählten wir, soweit möglich, 2proz. und prüften sie bei 20° in der Reihenfolge steigender Zähigkeit. Ohne Zucker geschlagen schäumte keins der Kolloide wesentlich. Nur Tragant ergab nach 12 Minuten bei der Schlaggeschwindigkeit 500 eine schaumige Flüssigkeit mit dem unbedeutenden Raumwuchs 1,6. Klar ergibt sich hieraus, wenn auf dem gewählten Wege überhaupt steife haltbare Schäume zu erzielen sind, daß 3 Stoffe dafür unerläßlich sind, nämlich Wasser, geeigneter Zucker und geeigneter Quellstoff.

Zu je 250 ccm der Lösungen fügten wir dann 175 g Rohrzucker, so daß die Gesamtversuchsmenge 425 g betrug, an Quellstoff 1,2proz., an Rohrzucker 41proz. war. Die Schlaggeschwindigkeit wählten wir so hoch, wie die Maschine oder das Spritzen es zuließen. Wir schlugen nur dann länger als 3 Minuten, wenn bis dahin so viel Luft eingeschlagen worden war, daß die Flüssigkeit weiß aussah und zu spritzen aufhörte, also Aussicht auf einen Schaum bestand.

A) Soja-Lecithin („Hansa-Lecithin Extra“): Die 5 Tage kalt vorgequollene Lösung

spritzte sehr und ergab bei der Schlaggeschwindigkeit 400 binnen 3 Minuten nur eine geringe Blasen-schicht, welche $\frac{1}{4}$ der Flüssigkeitsoberfläche⁴⁾ bedeckte.

B) Kartoffelstärke (vorgekocht: Die Kartoffelstärke war 1 Minute vorgekocht worden und dann erkalten gelassen. Bei der Schlaggeschwindigkeit 530 war sie noch nach 3 Minuten fast blasenfrei.

C) Johannisbrotkernmehl (kalt): Das Mehl war 5 Tage lang kalt vorgequollen. Bei der Schlaggeschwindigkeit 500 war die Lösung nach 3 Minuten kaum mit Blasen durchsetzt.

D) Johannisbrotkernmehl (vorgekocht): Die dicke zähe Masse ergab bei der Schlaggeschwindigkeit 500 um 20° binnen 3 Minuten keinen Schaum.

E) Gummiarabicum: Die 5 Tage kalt vorgequollene Lösung spritzte stark und ergab bei der Schlaggeschwindigkeit 450 binnen 3 Minuten nur eine Schaumdecke, deren Blasen platzten.

F) Tragant: ebenso vorgequollen ergab die Lösung bei der Schlaggeschwindigkeit 500 nach 12 Minuten einen unbedeutenden Schaum des Raumwuchses 1,2.

G) Agar-Agar: Die vorgekochte Lösung erstarrte völlig. Auch 1proz. Lösung zerbröckelte beim Durchrühren, sie schied dabei Wasser ab, war also nicht zu schlagen.

H) Natriumalginat: Wegen der hohen Zähigkeit wählten wir die Lösung nur 1proz. Wir ließen sie einen Tag vorquellen. Sie ergab bei der Schlaggeschwindigkeit 450 binnen 6 Min. keinen Schaum.

I) Fondin (ein Natriumglykolatäther des Zellstoffs): Ebenso vorgequollen war die Lösung bei der Schlaggeschwindigkeit 500 nach 3 Minuten nur mit einigen Blasen durchsetzt.

J) Tylose KN 2000 (ein Zellstoff-Natriumglykolatäther): Die ebenso vorgequollene Lösung ergab (bei allmählich gesteigerter Schlaggeschwindigkeit) binnen 13 Minuten keinen Schaum.

K) Tylose S 400 (ein Zellstoff-Methyläther)⁴⁾: Die ebenso vorgequollene Lösung ergab bei der Schlaggeschwindigkeit 530, die allmählich wegen des wachsenden Widerstandes auf 500 zurückging, binnen 15 Minuten einen ansehnlichen Schaum vom Raumwuchs 5,0. Etwas ungünstiger verhielt sich Tylose SL 400 (ein Zellstoff-Methyl-, Oxaethyl-Äther).

L) Tylose S 100 (ein Zellstoff-Methyläther): Die ebenso vorgequollene Lösung ergab bei der Schlaggeschwindigkeit 500, die allmählich auf 460 zurückging, binnen 12 Minuten einen steifen schwachkantigen Schaum vom Raumwuchs 6,4. Nunmehr war ein Schaum gefunden, der sich eignete, weitere Fragen zu klären.

Um später die Änderungen der Eigenschaften des entstehenden Schaumes messend verfolgen zu können, mußten wir uns überzeugen, ob es schadet, wenn wir das Schlagen vorübergehend unterbrechen. Denn manche Eigenschaften lassen sich nur an entnommenen Schaumproben bestimmen, die man nach der Messung wieder der Hauptmenge beifügen kann.

d) Unterbrechen des Schlagens: Wir führten deshalb zwei gleiche Versuche wie den vorigen aus, jedoch mit 165 g Zucker, und schlugen dabei etwa 12 Minuten mit der Schlaggeschwindigkeit 500. Bei dem

einen Versuch schlugen wir ununterbrochen 12 Minuten, aber bei dem Gegenversuch unterbrachen wir jeweils nach einer Minute für eine Minute, so daß er insgesamt 23 Minuten dauerte. In beiden Fällen erhielten wir einen guten Schaum vom Raumwuchs 6,4. Das Unterbrechen schadet dem nach nichts. Um uns zu überzeugen, daß solche Ergebnisse kein Zufall sind, wiederholten wir den ununterbrochenen Versuch dreimal:

e) Wiederholbarkeit: Wir erhielten dreimal den Raumwuchs 6,5.

Der Versuch ist also gut wiederholbar bei etwa gleichen Schlagzeiten (12 Minuten).

Wir prüften, ob längeres Schlagen schaden würde:

f) Überschlagbarkeit:

1. Schlagen wir statt 12 Minuten z. B. 40 Minuten, so sank der Raumwuchs von 6,5 auf 2,9.

Man kann also einen Schaum auch zu lange schlagen, ihn „überschlagen“. Wir fragten uns, ob für die Überschlagbarkeit genügend Zucker Voraussetzung ist:

2. Wir wiederholten also den Versuch, aber mit nur 90 g Zucker. Nach 40 Minuten hatten wir einen nur flüssigen Schaum vom Raumwuchs 2,3. Gaben wir nun die fehlenden 75 g Zucker hinzu, so stieg der Raumwuchs binnen 11 Minuten an auf 6,4. Der Schaum war spitzend und scharfkantig.

Voraussetzung für die Überschlagbarkeit eines Schaumes ist also genügend Zucker.

Die Überschlagbarkeit durch zu langes Schlagen ließ uns versuchen, ob vielleicht auch zu schnelles Schlagen den Schaum zerstören könnte.

g) Schlaggeschwindigkeit: Gleich bleiben in dieser Reihe 250 ccm einer 2proz. wäßrigen Tylose-S-100-Lösung + 155 g Zucker:

1. Die Schlaggeschwindigkeit 450 ergab nach 13 Minuten einen kantigen Schaum vom Raumwuchs 6,6.

2. Bei der Schlaggeschwindigkeit 350 entstand nach 30 Minuten noch kein steifer Schaum. Er war weich und hatte den Raumwuchs 5,9. Zur Gegenprobe schlugen wir nun den Schaum mit der Schlaggeschwindigkeit 480 noch 5 Minuten weiter. Zwar wurde der Schaum steifer, aber sein Raumwuchs änderte sich nur noch innerhalb der Fehlergrenze auf 5,8. Danach war bei höherer Geschwindigkeit besserer Schaum zu erwarten:

3. Die Schlaggeschwindigkeit 500 ergab binnen 12 Minuten einen 5 cm hoch auf-türmbaren kantigen Schaum vom Raum-

wuchs 6,2. Nach 3-minütigem Weiterschlagen mit der Schlaggeschwindigkeit 500 war der Schaum überschlagen: Raumwuchs 5,2.

4. Der Versuch wiederholt ergab nach 11 Minuten einen nur etwas weniger kantigen Schaum vom Raumwuchs 6,5. Durch 1-minütiges Weiterschlagen fiel der Raumwuchs auf 6,0.

Die Schlaggeschwindigkeit 450 hatte sich als ebenso günstig erwiesen.

Ergänzend prüften wir noch langsam oder schnell gesteigerte Schlaggeschwindigkeiten. Sie ergaben keinen besseren Schaum.

5. Erst 15 Sekunden Geschwindigkeit 300, dann 15 Sekunden 330, nun $1\frac{1}{2}$ Minuten 360, schließlich 12 Minuten 520, fallend auf 470, (Gesamtdauer 14 Minuten) ergab einen kaum kantigen Schaum vom Raumwuchs 6,6.

6. Erst 3 Minuten 300, dann 2 Minuten 375, nun 3 Minuten 450, schließlich 8 Minuten 500, fallend auf 475 (Gesamtdauer 16 Minuten), ergab keinen kantigeren Schaum als Versuch g) 1. beim Raumwuchs 6,8.

Hieraus ergibt sich: Eine Schlaggeschwindigkeit um 500 von Anfang an ist günstig (wenn das Spritzen der Lösung sie zuläßt. Es bleibt möglich, daß höhere Geschwindigkeiten, als unsere Schlagmaschine sie hergibt, schaumschädlich sind und daß andere Schaumarten sich anders verhalten.)

Bei diesen Versuchen beobachteten wir, daß dann noch ungelöster Zucker im Schaum enthalten war, wenn wir ihn unmittelbar vor dem Schlagen zugaben und nur kurze Zeit schlugen. Das konnte besonders noch deshalb wichtig sein, weil Quellungsdruck und Lösungsdruck ein Gleichgewicht anstreben. Deshalb prüften wir den Einfluß des Zugabezeitpunktes für Zucker.

h) Zugabezeitpunkt für Zucker⁶⁾: Zwei gleiche Versuche mit 250 ccm 2proz. Tylose-S-100-Lösung + nur 165 g Rohrzucker; der eine nach 30 Minuten langem Rühren mit einem Löffel und völligem Lösen des Kristallzuckers mit steigender Schlaggeschwindigkeit geschlagen, ergab 6,4 (Wiederholungen: 5,8; 5,9; 6,0) Raumwuchs; der andere ebenso, aber sofort nach Zugabe des Kristallzuckers, ergab 6,6 (Wiederholungen: 6,5; 6,5) Raumwuchs. Ein entsprechendes Versuchspaar mit 175 g Zucker ergab 5,2 nach völligem Lösen, 6,8 bei teilweisem Lösen; für 155 g Zucker waren die entsprechenden Werte 5,9 gegen 6,3. (Bei diesen Versuchsparen war die Schlaggeschwindigkeit gleichbleibend 450). Also ist es etwas günstiger, den Rohrzucker nur teilweise zu lösen.

Der Quellungsgrad der Tylose hängt aber nicht nur vom Lösungsdruck ab, sondern auch von der Quellzeit. Deshalb untersuch-

ten wir, wie lange man Tylose vorquellen muß.

i) Vorquellen:

1. 5 g unvorgequollene Tylose-S-100-Flocken mit 155 gr Rohrzucker in 250 ccm Wasser gegeben und sofort 12 oder 19 Minuten bei der Geschwindigkeit 500 geschlagen, ergaben nur einen weichen Schaum vom Raumwuchs 5,3. Im Schaum waren noch viele undurchgequollene Tylose-Stücke sichtbar. (Mit 165 g Zucker erhielten wir entsprechend den Raumwuchs 5,0.)

2. Der gleiche Versuch, nur mit über Nacht vorgequollener Tylose, ergab schon nach 12 Minuten einen schwachkantigen Schaum vom Raumwuchs 6,5.

3. In weiteren Versuchsreihen mit 165 g Rohrzucker bestimmten wir die Mindestvorquellzeit für Tylose S 100. Zwischen einer Vorquellzeit von $\frac{1}{2}$ Stunde, 1 Stunde, 2 Stunden, 4 Stunden oder länger fanden wir keinen Unterschied. Dann prüften wir noch kürzere Zeiten und zum Vergleich $\frac{1}{2}$ Stunde:

Vorquellzeit:	0 Min.	$7\frac{1}{2}$ Min.	15 Min.	$22\frac{1}{2}$ Min.	30 Min.
Raumwuchs:	5,5	7,1	7,5	7,6	7,1

Auffälliger Weise ist der Raumwuchs vor dem völligen Ausquellen am größten. Augenscheinlich ist es günstig, wenn die Tylose noch nicht ganz gleichmäßig verteilt ist. Eine entsprechende Erscheinung beobachteten wir vorher beim Rohrzucker. Vielleicht helfen die ungelösten oder weniger verteilten Anteile, die Hüllen der Luftbläschen zu festigen²⁾⁵⁾, wie wir dies auch in geringem Maße beim (unlöslichen) Calcium-Carbonat feststellten.

Man könnte sich wundern, daß die Vorquellzeit 0 Min. schon den verhältnismäßig hohen Raumwuchs 5,5 ergeben hat. Hier muß man aber bedenken, daß die Aufschlagzeit 12 Minuten beträgt, wobei noch heftig gerührt wird; dadurch quillt die Tylose teilweise. Die Tylose muß also vorgequollen sein.

Oft läßt sich Quellen durch Hitze beschleunigen und man könnte meinen, das wäre auch hier der Fall. Deshalb prüften wir den Einfluß des Quellwärmegrades.

j) Quellwärmegrad: 5g Tylose-S-100-Flocken 10 Minuten in 250 ccm Wasser gekocht, lösten sich nicht, im Gegensatz zu kalt angesetzter Tylose.

Fortgesetzte Hitze stört demnach (wie bekannt) das Ausquellen.

Man mußte sogar erwarten, daß Hitze gequollene Tylose S 100 entquellt. Dann müßten höhere Schlagwärmegrade schaumungünstig, niedere schaumgünstig sein. Wir prüften das:

k) Schlagwärmegrad:

1. Bei 75° ließen 250 ccm einer (kalt ausgequollenen) 2proz. Tylose-S-100-Lösung + 155 g Rohrzucker als höchste Schlaggeschwindigkeit nur 450

zu. Die Lösung spritzte sehr. Da sie nach 5 Minuten noch nicht weiß aussah, brachen wir den Versuch als aussichtslos ab.

2. Bei 45° ließ die gleiche Versuchsflüssigkeit die Schlaggeschwindigkeit 500 zu, ergab aber binnen 10 Minuten, bei fortgesetzt abnehmenden Watt- und Milliampère-Zahlen, nur eine schaumige Flüssigkeit. (Sonst nehmen Watt- und Ampère-Zahlen bis zum Bestpunkt des Schaumes zu, von da an erst ab.)

3. Bei 25° ergab die gleiche Versuchsflüssigkeit bei der Schlaggeschwindigkeit 500 binnen 12 Minuten einen kantigen Schaum vom Raumwuchs 6,2.

4. Bei 0° ergab die gleiche Versuchsflüssigkeit bei der gleichen Geschwindigkeit binnen 16 Minuten einen ebenso guten Schaum vom Raumwuchs 6,5.

Zimmerwärme ist als Schlagwärmegrad demnach am wirtschaftlichsten.

Die Wirtschaftlichkeit erforderte weiter, mit möglichst kleinen Versuchsmengen zu arbeiten. Andererseits durften wir vom schmalen Besen-Ende keine volle Schlagwirkung mehr erwarten. Zu kleine Mengen durften es also nicht sein. Hier mußten wir die beste und die gerade noch ausreichende Menge der Gesamtflüssigkeit feststellen.

b) Menge der Gesamtflüssigkeit:

Der Schlagbesen hat die Form einer Birne. Die Oberfläche der Flüssigkeit im Schlagtopf legt gewissermaßen einen Querschnitt durch den Besen. In dem Maße, wie die Flüssigkeit im Schlagtopfe steigt, nimmt der Besenquerschnitt zunächst zu, dann wieder ab. Andererseits kann auch die Topfform das Schaumergebnis beeinflussen, je nachdem wie hoch die Flüssigkeit im Topfe steht. Deshalb prüften wir die Gesamtmenge: Gleich bleiben: Der Topf von 22,5 cm Durchmesser, 17 cm Höhe und 6,5 l Inhalt, 2proz. Tylose-S-100-Lösung, zu der für je 250 ccm 155 g Rohrzucker gegeben werden; die Schlaggeschwindigkeit etwa 500 und die Schlagdauer 12 Minuten.

1. 160 ccm (125 ccm Tylose-S-100-Lösung + 77,5 g Rohrzucker) ergaben einen weichen Schaum vom Raumwuchs 5,2.

2. 320 ccm (250 ccm Tylose-S-100-Lösung + 155 g Rohrzucker) ergaben einen schwachkantigen Schaum vom Raumwuchs 6,5.

3. 480 ccm (375 ccm Tylose-S-100-Lösung + 232,5 g Rohrzucker) ergaben einen steifen, recht kantigen Schaum vom Raumwuchs 6,6. Dies ist der beste Schaum der Reihe.

4. 640 ccm (500 ccm Tylose-S-100-Lösung + 310 g Rohrzucker) ergaben einen weniger steifen Schaum vom Raumwuchs 6,0.

Die günstigste Gesamtmenge ist hier also 480 ccm Gesamtflüssigkeit; 320 ccm Gesamtflüssigkeit reichen gerade noch aus.

Besonders bei der günstigsten Menge mit dem steifsten Schaum setzte sich ein Teil von ihm innerhalb des Besens fest und ließ sich nur schwer aus dem Besen herausklopfen. Möglicherweise entzog sich dieser Teil gegen Versuche wegen der zunehmenden Steifheit dem durchmischenden Schlägen. Dies prüften wir:

m) Schaum im Besen: Wir stellten einen besonders steifen Schaum aus 250 ccm 2proz. Tylose-S-100-Lösung und 175 g Zucker bei der Schlaggeschwindigkeit 500 binnen 12 Minuten her. Dann hoben wir den Schlagbesen samt Schauminhalt heraus und färbten den verbliebenen Schaumrest im Topf, der die Hauptmenge ausmachte, durch Methylenblau-Pulver, unter Rühren mit einem Löffel, blau. Nun befestigten wir den Besen mit dem weißen Schauminhalt wieder und schlugen nur 10 Sekunden lang. Jetzt war der Inhalt des Besens durch und durch blau. Hieraus ergibt sich: auch der Schaum im Innern des Besens wird bis zum Schluß durchgearbeitet. Immerhin ist die übliche Drahtbesenform sicher nicht so günstig wie möglich. Deshalb verglichen wir den Schlagbesen (Drahtbirne) unserer Maschine mit dem Igelbesen, den Schmalfuß früher für andere Zwecke angab.

n) Igelbesen: Er besteht aus einer hohlen Mittelsäule von 5 cm ϕ , die 12 Reihen senkrecht im Abstand von 2 cm übereinander stehender flacher Leisten von 1 cm Breite wie die Stacheln eines Igels trägt. Die Leisten können um ihre Längsachse gedreht und dann festgeschraubt werden. Sie sind so lang, daß sie gerade nicht am Topf anstoßen. Wir verglichen Lösungen von 250 ccm 2proz. Tylose-S-100-Lösung + 165 g Zucker jeweils bei der Schlaggeschwindigkeit 450. Der Igelbesen ergab bei senkrechten Leisten den Raumwuchs 7,2 binnen 10½ Minuten; der Drahtbesen dagegen 6,4 binnen 12 Minuten bei weniger kantigem Schaum. Der Igelbesen ist für Tylose-Schaum etwas günstiger, aber nicht so viel besser, daß es lohnte, den üblichen Drahtbesen durch ihn zu ersetzen. Mit dem Drahtbesen in der Schlagmaschine „Herbst“ hatten wir in einzelnen Fällen ebenso guten Erfolg wie mit dem Igelbesen in der Maschine „Bauknecht“. Deshalb zogen wir zu einem besonderen Vergleich die Schlagmaschine „Herbst“ heran.

o) Schlagmaschine „Herbst“: Die Schlagmaschine „Herbst“ mit Drahtbesen ist in ihrer Schlaggeschwindigkeit sehr abhängig von Schwankungen in der Netz-

spannung. (Bei zufällig hoher Netzspannung schlägt sie viel schneller als die Maschine „Bauknecht“.) Die Ergebnisse sind daher sehr ungleich: Der Raumwuchs schwankte zwischen 5,8 und 7,3 an verschiedenen Tagen. Gleiche Ergebnisse sind also nur bei etwa gleicher Netzspannung zu erwarten. Die Schlagmaschine „Herbst“ liegt zwar in ihrer Bestleistung ebenso hoch wie die Bestleistung der Schlagmaschine „Bauknecht“ unserer Bauart mit Igelbesen, aber die Ergebnisse sind nur in der Maschine „Bauknecht“ stets mit etwa gleichem Ergebnis wiederholbar, weil sich nur hier die Schlaggeschwindigkeit einstellen läßt.

Nachdem wir nun die allgemeinen Vorfragen geklärt hatten, konnten wir die besonderen stofflichen Fragen untersuchen:

p) Ersatz des Rohrzuckers: Wir hatten schon gezeigt, daß weder Wasser allein, noch Zuckerlösung allein, noch Tylose-S-100-Lösung allein, steife Schäume ergibt. Vielmehr müssen alle drei Stoffe zugleich zugegen sein. Nach Ersatzstoffen für Wasser zu suchen, liegt kein Anreiz vor. Die greifbaren nicht erstarrenden Quellstoffe haben wir geprüft und nur Tylose S und SL als verwendbar befunden. Zu untersuchen, ob der Rohrzucker ersetzbar ist, hat Reiz. Denn es erlaubt Rückschlüsse, welche Eigenschaft des Rohrzuckers schaumnötig ist.

1. Zähigkeit: Zuckerhaltige Tylose-Lösung ist zäher als zuckerfreie. Es könnte also die Verziehung durch Zucker schaumgünstig wirken. In 2proz. wäßriger Tylose-S-100-Lösung fiel Kugel 3 des Hoesppler-Viskosimeters bei 16° 1 Minute 19 Sekunden. In 250 ccm 2proz. wäßriger Tylose-S-100-Lösung + 175 g Zucker war der entsprechende Wert 3 Minuten. In einer 2,5proz. Tylose-S-100-Lösung ohne Zucker war der entsprechende Wert ebenfalls 3 Minuten. Wir schlugen nun bei der Schlaggeschwindigkeit 450 vergleichend 250 ccm 2proz. Tylose-Lösung mit 175 g Zucker und etwa gleichzäh 2,5proz. Tylose-Lösung ohne Zucker. Nur die Tylose mit Zucker gab binnen 12 Minuten nennenswerten Schaum. Die Zähigkeit allein entscheidet also nicht.

Ausschlaggebend konnte dann sein, daß Zucker ein löslicher kristalliner Stoff ist. Wir prüften zum Vergleich das (lösliche kristalline) Natriumazetat:

2. Löslicher kristalliner Stoff: Unter den gleichen Grundbedingungen verglichen wir Rohrzucker und die gleiche Gewichtsmenge Natriumazetat ($\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$) in 2proz. Tylose-S-100-Lösung. Das Natriumazetat ergab fast keinen Schaum. Rohrzucker ist also nicht durch einen beliebigen anderen löslichen kristallinen Stoff ersetzbar.

Meist ist in den Flüssigkeiten, von denen unsere Arbeit ausging, der Zucker aber nur teilweise gelöst. Deshalb prüften wir auch einen unlöslichen kristallinen Stoff:

3. Unlöslicher kristalliner Stoff⁶⁾: Wir verglichen ebenso Zucker und die gleiche Gewichtsmenge gefälltes Calciumkarbonat.

Vielleicht könnte dies die Hüllen bilden helfen. Es entstand nur etwas mehr Schaum als beim Natriumazetat. Rohrzucker ist also nicht durch einen beliebigen unlöslichen kristallinen Stoff ersetzbar.

Statt des Calciumkarbonats könnte vielleicht ein Zucker-verbundter Stoff wirksamer sein. Wir untersuchten ein unlösliches Kohlenhydrat:

4. Unlösliches Kohlenhydrat: Ungequollene Stärke ergab ebenso behandelt gar keinen Schaum. Rohrzucker ist also nicht durch ein unlösliches Kohlenhydrat, die Kartoffelstärke, ersetzbar.

Vielleicht könnte aber ein lösliches Kohlenhydrat, wie Milchzucker, wirken:

5. Milchzucker: Milchzucker ergab jedoch, ebenso behandelt, nur eine schaumige Flüssigkeit vom Raumwuchs 1,2; dagegen Rohrzucker einen steifen Schaum vom Raumwuchs 6,4. Also kann selbst Milchzucker den Rohrzucker nicht ersetzen. Doch lösen 100 g Wasser bei 15° nur 16,9 g Milchzucker (wasserfrei⁹⁾). Deshalb versuchten wir den löslicheren Traubenzucker.

6. Traubenzucker: Hier lohnte es wegen der größeren Löslichkeit, einen Versuch ohne, einen Versuch mit Kristallwasser berechnet, anzusetzen. Beide ergaben ebenso behandelt, schwachkantige Schäume vom Raumwuchs 6,5 (für 175 g Monohydrat und 22 Minuten Schlagdauer) und 6,0 (für 192,5 g Monohydrat und 20 Minuten Schlagdauer) bei erheblich längerer Schlagdauer. Denn Rohrzucker erforderte nur 13 Minuten für einen kantigen Schaum mit dem Raumwuchs 7,1.

Vielleicht hing das mit dem langsameren in Lösunggehen des Traubenzuckers im Vergleich zum Rohrzucker zusammen, die wir beide unmittelbar vor dem Schlagen fest zufügten. Aber ein Versuchspaar mit voll vorgelösten Zuckern besserte nichts.

Gern hätten wir noch Malzzucker und Fruchtzucker versucht. Aber sie waren nicht zu beschaffen.

Da wir nichts Besseres oder Billigeres an die Stelle des Rohrzuckers hatten setzen können, so verglichen wir nun verschiedene Mengen Rohrzucker um den günstigsten Gehalt zu finden:

q) Rohrzuckergehalt: Gleich bleiben 250 ccm einer 2proz. Tylose-S-100-Lösung und die Schlaggeschwindigkeit 500:

1. 90 g = 26,4%: Binnen 12 Min. entstand nur eine schaumige Flüssigkeit vom Raumwuchs 2,9.

2. 135 g = 35,0%: Binnen 16 Min. entstand ein zu weicher Schaum geringer Kantigkeit vom Raumwuchs 6,7.

3. 145 g = 36,7%: Binnen 13 Min. entstand ein zu weicher Schaum geringer Kantigkeit vom Raumwuchs 6,8.

4. 155 g = 38,5%: Binnen 16 Min. entstand ein spitzender, kantiger Schaum vom Raumwuchs 6,4.

5. 165 g = 39,8%: Binnen 13 Min. entstand ein spitzender, kantiger Schaum vom Raumwuchs 6,5, der beste der Reihe.

6. 175 g = 41,0%: Binnen 12 Min. entstand ein weicher Schaum vom Raumwuchs 6,3.

7. 225 g = 47,5%: Binnen 12 Min. entstand ein weicherer Schaum vom Raumwuchs 4,2.

165 g = 40% Rohrzucker sind für 2proz. Tylose-S-100-Lösung am günstigsten.

Ganz entsprechend verglichen wir anschließend die Tylose-S-100-Gehalte.

r) Tylose-S-100-Gehalte: Gleich bleiben 250 ccm Tylose-S-100-Lösung, 155 g Zucker und die Schlaggeschwindigkeit etwa 500.

1. 0,25%: Binnen 12 Minuten entstand nur eine schaumige Flüssigkeit mit dem Raumwuchs 3,1, deren Blasen platzten.

2. 0,50%: Binnen 12 Minuten entstand nur ein fädelnder bis rüsselnder Schaum vom Raumwuchs 5,9.

3. 1,0%: Binnen 12 Minuten entstand ein weicher rüsselnder Schaum vom Raumwuchs 6,6.

4. 2,0%: Binnen 16 Minuten entstand ein spitzen-der bis rüsselnder besserer Schaum vom Raumwuchs 6,4.

5. 3,0%: Binnen 16 Minuten entstand ein recht kantiger Schaum vom Raumwuchs 5,2.

6. 4,0%: Binnen 21 Minuten entstand ein guter, kantiger Schaum vom Raumwuchs 4,5: der beste Schaum der Reihe. Noch höhere Gehalte würden unwirtschaftlich wegen des zu großen Stoffverbrauchs, der zu langen Schlagzeit und des zu geringen Raumwuchses⁷⁾.

Mit dem Tylose-Gehalt wachsen die Kantigkeit und die erforderliche Schlagzeit. Der Raumwuchs steigt anfangs, fällt dann mit zunehmendem Tylose-Gehalt. 4% Tylose gibt den besten Schaum. 2% Tylose eignen sich dagegen besonders gut, um Veränderliche daran zu untersuchen, weil der Schaum viel empfindlicher ist als der aus 4% Tylose-S-100-Lösung. Ganz entsprechend verglichen wir nun Tylose-Gehalt-SL-400:

s) Tylose-Gehalte-SL-400: Gleich bleiben hier 250 ccm Tylose-Lösung, 175 g Zucker und die Schlaggeschwindigkeit etwa 500:

1. 2%: Binnen 18 Minuten entstand ein rüsselnder weicher Schaum vom Raumwuchs 7,0.

2. 3%: Binnen 18 Minuten entstand ein weicher und doch kantiger Schaum vom Raumwuchs 4,8.

3. 4%: Binnen 12 Minuten entstand ein schwerer schmieriger Schaum vom Raumwuchs 3,1.

In Verbindung mit früheren Versuchen zeigt diese Reihe, daß Schäume mit geringem Raumwuchs kantiger sein können als solche mit höherem Raumwuchs. Von Tylose SL-400 sind 3% am schaumgünstigsten; aber 4% Tylose S 100 sind deutlich überlegen.

Bei höherem Gehalt an Tylose könnte der günstigste Zuckergehalt höher oder tiefer liegen als bei 2% Tylose. Deshalb prüfen wir dafür verschiedene Zuckergehalte.

t) Rohrzuckergehalte bei 4% Tylose-S-100-Lösung: Gleich bleiben, wie bisher, wo nicht besonders erwähnt, Zimmertwärme, die Menge der Tylose, nämlich 250 ccm, und die Schlaggeschwindigkeit 500.

1. 110 g = 30,5%: Binnen 24 Minuten entstand nur eine schaumige Flüssigkeit.

2. 155 g = 38,5%: Binnen 21 Minuten entstand ein recht kantiger Schaum vom Raumwuchs 4,5.

3. 175 g = 41,0%: Binnen 14 Minuten entstand ein ausgezeichnet kantiger Schaum vom Raumwuchs 4,8, der beste der Reihe.

4. 200 g = 44,5%: Binnen 12 Minuten entstand ein ziemlich kantiger Schaum vom Raumwuchs 3,8.

Für 4proz. Tylose-S-100-Lösung sind etwa 175 g Rohrzucker = 41% günstig. Günstige Gehalte der drei Schaumgrundstoffe Wasser, Tylose und Rohrzucker waren damit gefunden. Jetzt könnte der Schaum höchstens noch durch Zusatzstoffe verbessert werden. Zunächst prüfen wir Kolloide¹⁾ als Zusatzstoffe, und zwar an verdünnten Lösungen, da die Kolloide zum Teil recht zäh sind:

u) Gemische von Tylose mit anderen Kolloiden: 250 ccm, etwa 0,2proz. Tylose mit 155 g Zucker hatten bei der Schlaggeschwindigkeit 540 noch eine schaumige Flüssigkeit vom Raumwuchs etwa 3,0 ergeben. Wir prüften nun, ob 0,2% eines der früher ohne Tylose geprüften Kolloide diesen Schaum günstig beeinflussen. Die Lösungen waren dann sowohl an Tylose als auch an Zusatzkolloid 0,2proz. Aber 0,2% vorgekochte Kartoffelstärke, vorgekochtes Johannisbrotkernmehl, Gummi arabicum, Tragant, Agar, Agar oder Fondin wirkten auf 0,2proz. Tylose-S-100-Lösung^{1) 2)} nicht schaumgünstig.

Statt dessen könnten Salze mit hoher Ionenladung^{1) 2)} durch Aufladen schaumgünstig wirken. Deshalb prüften wir einige von ihnen:

v) Salze als Zusatz: Der Salzgehalt betrug jeweils 0,5%, bezogen auf wasserfreies Salz.

1. Leerversuche: In zwei Vorversuchen schlugen wir 259 ccm 2proz. Tylose-S-100-Lösung mit 155 g Zucker bei der Schlaggeschwindigkeit 500 und 250. Der erste Schaum zeigte nach 12 Minuten Schlagzeit den Raumwuchs 6,2, war kantig und 5 cm hoch auftürmbar. 3 Minuten weiter geschlagen, zeigte er nur noch den Raumwuchs 5,2 und war überschlagen. Der zweite Schaum hatte nach

11 Minuten Schlagzeit den Raumwuchs 6,5 und war etwas weniger kantig. Eine Minute weiter geschlagen, zeigte er den Raumwuchs 6,0 und war über-schlagen.

2. Natriumzitrat: Nach $9\frac{1}{2}$ Minuten hatte der Schaum den Raumwuchs 6,0, war aber nicht besser als die Leerversuche. Er sah gut aus und schmeckte eigenartig.

3. Natriumpyrophosphat (frische Lösung): Nach $9\frac{1}{2}$ Minuten hatte der Schaum den Raumwuchs 6,3, aber war nicht besser als die Leerversuche. Er sah gut aus und schmeckte nicht schlecht.

4. Calciumchlorid: Nach 10 Minuten hatte der Schaum den Raumwuchs 6,6, war aber nicht kantiger als die Leerversuche. Er sah gut aus und schmeckte gut.

5. Eisen-(3)chlorid: Nach 9 Minuten hatte der Schaum den Raumwuchs 6,7, war aber nicht kantiger als die Leerversuche. Er sah schön gelblich aus, aber schmeckte schlecht.

Natriumzitrat, Natriumpyrophosphat, Calciumchlorid oder Eisen-(3)chlorid sind als Zusatz zu 2proz. Tylose-Schaum bedeutungslos.

Da Salze nicht wirkten, versuchten wir Säure als Zusatz:

w) Säure als Zusatz: Wir setzten der Grundlösung (250 ccm 2proz. Tylose-S-100-Lösung + 175 g Rohrzucker) vor dem Schlagen so viel n/4 Milchsäure zu, daß die Soxhlet-Henkel-Grade + 11 betrugen. Nach 13 Minuten erhielten wir bei allmählich gesteigerter Schlaggeschwindigkeit einen Schaum vom Raumwuchs 6,0. Er war kantig, aber nicht kantiger als der Vergleichsversuch ohne Säure.

Säure als Zusatz ist ohne Einfluß*).

Da auch Säure nicht wirkte, versuchten wir Base als Zusatz:

x) Base als Zusatz: Wir setzten der Grundlösung vor dem Schlagen so viel n/4 Natronlauge zu, daß die Soxhlet-Henkel-Grade — 11 betrugen. Nach 13 Minuten hatten wir bei allmählich gesteigerter Schlaggeschwindigkeit einen Schaum vom Raumwuchs 6,4, der nicht kantiger war als der Leerversuch.

Base als Zusatz ist ohne Einfluß.

Da es dem Schaum an Steife fehlte, könnte vielleicht ungekochte Kartoffelstärke versteifen.

y) Kartoffelstärke als Zusatz: 25 g davon ergaben bei der Schlaggeschwindigkeit 500 binnen $11\frac{1}{2}$ Minuten keinen kantigeren Schaum als 250 ccm 2proz. Tylose-S-100 mit 175 g Rohrzucker allein. Der Raumwuchs war niedrig: 5,8; der Geschmack deutlich mehlig. Feste Stärke verbessert also den Schaum nicht, verschlechtert ihn sogar.

Da auch Kartoffelstärke nicht wirkte, versuchten wir als letztes noch Fett:

z) Fett als Zusatz: Fett gilt zwar im allgemeinen als Schaumzerstörer, andererseits wissen wir aber, daß fettreiche Sahne besser schäumt als Magermilch. (Hier wirken aber noch besondere Schaumstoffe mit). Deshalb schlugen wir 250 ccm 2proz. Tylose-S-100-Lösung mit 175 g Rohrzucker zunächst ohne Fett und erhielten einen rundkantigen Schaum vom Raumwuchs 6,7. Im nächsten Versuch, der ganz entsprechend ausgeführt wurde, erniedrigte 1 g zugesetzter geschmolzener Butter den Raumwuchs auf 5,9. 1 g Speiseöl ergab entsprechend den Raumwuchs 6,2. Mit 10 g Speiseöl erhielten wir den Raumwuchs 4,9.

Die Kantigkeit litt durch Fett nicht, der Raumwuchs umso mehr, je höher der Fettzusatz war.

Bester Schaum: Den besten möglichen Schaum im abgesteckten Rahmen erhält man demnach, wenn man von einer ursprünglich 4proz. Tylose-S-100-Lösung, der für je 250 ccm 175 g Rohrzucker zugesetzt worden sind, 480 ccm bei der Schlaggeschwindigkeit 500 und Zimmerwärme unter Beachtung des Wattmessers bis zum Bestpunkt schlägt.

Zusammenfassung

Es wird ein Arbeitsgerät angegeben, um wiederholbar Schäume herzustellen. Darin werden Schäume aus Wasser, Zucker, organischen Kolloiden und Luft hergestellt und untersucht. Weiter werden Verfahren mitgeteilt, Schaumeigenschaften zu prüfen.

Für Drahtbesen und Schlagtopf muß dieschaumgünstigste Flüssigkeitsmenge für jede Maschine erprobt werden. Der Schaum innerhalb des Drahtbesens entzieht sich auch bei steifen Schäumen nicht der Mischarbeit. Der Igelbesen von Schmalfuß ist dem Drahtbesen etwas überlegen. Der Igelbesen besteht aus einem Zylinder mit Reihen von Leisten darauf (wie ein Igel!).

Eine schnelle Schlaggeschwindigkeit (etwa 450 bis 500 Umdrehungen je Minute) ist günstig und kurzes wiederholtes Unterbrechen des Schlagens schadet nicht. Das Klumpen quellbarer Stoffe beim Einrühren wird durch Beifügen von Zucker als Trennmittel oder durch Einrühren am Vortage vermieden.

Sojalezithin, gekochte Kartoffelstärke, Johannisbrotkermelmehl (ungekocht oder gekocht), Gummi arabicum, Tragant, Fondin, Tylose KN 2000, ergeben ohne oder mit Rohrzucker geschlagen in 2proz. Lösung höchstens unbedeutenden Schaum. Ebenso verhielt sich 1proz. Natriumalginatlösung. Tylose S 100 liefert sehr gute Schäume; ähnlich verhalten sich noch Tylose S 400 und SL 400. Doch müssen noch Zucker und Wasser zugegen sein. Wasser allein schäumt kaum, Tylose-Lösung allein oder Zuckerlösung allein schäumt wenig.

Die Tylose muß mindestens $7\frac{1}{2}$ Minuten vorgequollen sein, um gut zu wirken. Die Tylose-Schäume werden am besten bei Zimmerwärme

oder darunter. Höhere Wärmegrade zerstören den Schaum. Mit dem Tylosegehalt wachsen die Kantigkeit und die erforderliche Schlagzeit. Der Raumwuchs steigt anfangs, fällt dann mit zunehmendem Tylose-Gehalt.

4% Tylose-S-100-Lösung mit 175 g Rohrzucker für 250 ccm ergab den besten untersuchten Schaum. 2% Tylose-S-100-Lösung lieferte mit 155 g Rohrzucker einen empfindlichen guten Schaum, der sich zum Prüfen von Veränderlichen eignet.

Der Rohrzucker ist nicht ersetzbar durch mehr Tylose, durch Natriumazetat, Kalziumcarbonat, feste Kartoffelstärke oder Milchsucker, wohl aber durch Traubenzucker, wenn auch nicht voll. Der Rohrzucker wird am besten unmittelbar vor dem Schlagen zugegeben, etwas ungelöster Zucker wirkt schaumgünstig. Säure, Base, Natriumzitrat, Natriumpyrophosphat, Kalziumchlorid, Eisen-(3)chlorid, feste Kartoffelstärke und die oben genannten Kolloide (hier nicht geprüft: Tylose KN 2000), verbessern, zugesetzt, nicht den Schaum. Fettspuren zerstören den Tylose-Schaum nicht; je mehr Fett, umso kleiner wird der Raumwuchs. Die Kantigkeit

leidet nicht durch Fett. Tylose-Zucker-Schäume sind überschlagbar, doch nur bei ausreichendem Zuckergehalt.

¹⁾ P. Reh binder, Chem. Zbl. II, 1937, 2967. Kolloide sind schaumgünstiger als molekular verteilte Stoffe.

²⁾ s. auch H. Schmal fuß, Fette und Seifen 47, 526—530 (1940).

³⁾ A. Dumanski, T. Granskaja u. N. N. Wikow, Chem. Zbl. II, 1936, 38: Wirkreihe von Kolloiden.

⁴⁾ F. Schütz, Chem. Zbl. II, 1942, 868: Schaumzeit an Zellulosemethylläther.

⁵⁾ D. Talmud u. S. Sucholskaja, Chem. Zbl. II, 1931, 26; D. Talmud, Chem. Zbl. II, 1933, 3402: Ungelöstes kann schaumgünstig sein.

⁶⁾ I. D'Ans u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, (Berlin 1943), S. 501.

⁷⁾ vgl. E. Wenström u. P. Reh binder, Chem. Zbl. II, 1933, 1320: Schaumbeständigkeit wächst mit Kolloidgehalt.

⁸⁾ P. Reh binder u. N. Sserb-Sserbinä, Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. 2, 768—775 (1931): Säure kann Schaum beständig machen.

Wissenschaftliche Kurzmitteilungen

Mit dieser Abteilung beabsichtigen Herausgeber und Verlag allen Fachkollegen durch **kurze, vorläufige Mitteilungen eine rasche Sicherung der Priorität** in den einschlägigen Gebieten zu ermöglichen. — Die Manuskripte sollen möglichst einen Umfang von 1 bis höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen, keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten und als „**Wissenschaftliche Kurzberichte**“ bei der Einsendung gekennzeichnet sein. Es wird angestrebt, die eingehenden Notizen jeweils im nächstfolgenden Heft zu bringen, d. h. Erscheinungsfristen von etwa 1½ Monaten nach der Einsendung einzuhalten. Aus diesem Grunde wird um **Einsendung von sauber geschriebenem Text, eindeutig leserlichen Formeln und klischerfahigen Abbildungsunterlagen** gebeten, damit unter Vermeidung der Autorkorrektur die Durchsicht unmittelbar von den Herausgebern bei der Revision vorgenommen werden kann. — Die volle Verantwortung für den Inhalt dieser Notizen trägt der Autor selbst. Sonderdrucke werden in gleicher Zahl wie bei den Originalarbeiten vom Verlag kostenlos zur Verfügung gestellt. — **Eingehende Beiträge zu dieser Rubrik sind an Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/L., Marbacher Weg 15 zu richten.**

Herausgeber und Verlag

Der Einfluß des Ultraschalls auf die Flüssigkeitsstruktur

Von Kurt Altenburg (Leipzig)

(Eingegangen am 20. März 1950)

Bei der Untersuchung des Einflusses von Ultraschall auf die Abbindevorgänge von Phosphatzement (hergestellt durch Vermischen pulverförmigen Zinkoxyds mit praktisch reiner Metaphosphorsäure fand W. Beier¹⁾ u. a. folgendes: Beschallt man die Phosphorsäure vor dem Anrühren (Frequenz 50 kHz; Leistung etwa 1—2 Watt/cm²) so ergibt sich eine Verkürzung der Abbindezeit, und zwar ist die Wirkung am größten, wenn man unmittelbar nach der Beschallung anrührt. Vergeht von der Beschallung bis zum Anrühren des Zementes eine Zeit von mehr als 4 Stunden, so ist praktisch keine Wirkung mehr festzustellen. Es zeigt sich ferner rein qualitativ, daß durch die Beschallung die Viskosität der Phosphorsäure abnimmt. Bemerkenswert an dieser Erscheinung ist, daß in der Phosphorsäure Veränderungen vorgehen, die erst in Zeiten zurückgehen, die sehr groß gegen die Relaxationszeit der Moleküle sind.

In gleiche Richtung weisen die Ergebnisse der Untersuchungen des Einflusses des Ultraschalls auf die Leitfähigkeit organischer Flüssigkeiten bei

kleinen Feldstärken. (Bei kleinen Feldstärken hängt die Leitfähigkeit von der Zahl und der Beweglichkeit der Ionen ab; bei hohen Feldstärken, im Sättigungsgebiet, nur von der Zahl der Ionen.) Die experimentellen Untersuchungen von F. Seidl²⁾ haben ergeben, daß bei allen untersuchten Flüssigkeiten (Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Hexan) eine Erhöhung der Leitfähigkeit eintritt, die als Effekt im Flüssigkeitsvolumen gedeutet wird. In allen Fällen trat, im wesentlichen unabhängig vom Reinheitsgrad, also von der Zahl der Ionen, innerhalb einiger Minuten eine Erhöhung der Leitfähigkeit um etwa 30—40% ein. Die Leitfähigkeit bleibt dann bei weiterer Beschallung konstant und sinkt nach dem Abschalten etwa exponentiell nach einigen Minuten auf den ursprünglichen Wert.

Ein weiterer Effekt deutet auf ähnliche Veränderungen der Flüssigkeit hin. K. la Mer und J. W. Yates³⁾ beobachteten folgendes: Mischt man 0,0012 mol Na₂S₂O₃-Lösung mit 0,0024 mol HCl-Lösung so bleibt diese Mischung für die reprodu-

¹⁾ W. Beier, Diplomarbeit (1948) (unveröffentlicht).

²⁾ F. Seidl, Z. f. Phys. 116, 359 (1940).

³⁾ K. la Mer u. J. W. Yates, Science 106, 508 zitiert nach Chem. Zbl. 1948, II, 21.

ierbare Zeit von 47 ± 1 Min klar, danach tritt Umwandlung des molar gelösten Schwefels in unterkühlte Tröpfchen von γ -Schwefel ein. Durch Ultraschall (400 kHz) wird die Zeit der Trübung auf das Vierfache hinausgeschoben. Auch bei voreriger Beschallung von dest. Wasser und nachträglichem Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und HCl tritt eine Verzögerung der Phasenumwandlung von 3–7 Stunden ein. Bei diesen Vorgängen spielt, wie A. Weissler⁴⁾ gezeigt hat, das Vorhandensein von I_2 im Wasser eine wesentliche, im einzelnen noch nicht geklärte Rolle, so daß eine Deutung der chemischen Vorgänge noch aussteht.

Ein Verständnis dieser Erscheinungen scheint auf Grund der „Löchertheorie“ der Flüssigkeiten möglich. Durch den Ultraschall, insbesondere durch die Kavitation, wird die Flüssigkeit zerrissen, die Zahl der Löcher wird dadurch größer. Dadurch verringert sich die Zähigkeit, die Diffusionsge-

schwindigkeit und die elektrische Leitfähigkeit wächst, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von W. Beier (l. c.) und F. Seidl (l. c.). Diese Löcher können z. T. wahrscheinlich nur dadurch aus der Flüssigkeit verschwinden, daß sie an die Oberfläche oder aus dem Meßfeld herausdiffundieren. Wegen der Langsamkeit aller Diffusionsvorgänge ergibt sich dadurch eine im Vergleich zur Relaxationszeit der Moleküle sehr lang andauernde Veränderung der Flüssigkeit. Diese Betrachtungen führen auch größenordnungsmäßig zu den beobachteten Zeiten. Die Frequenz eines Moleküls, bedingt durch die zwischenmolekularen Kräfte beträgt etwa $5 \cdot 10^{11}$ Hz, die Dauer einer Schwingungsperiode somit $2 \cdot 10^{-12}$ sec. In dieser Zeit dürfte ein „Loch“ um einen Molekülabstand ($\approx 3 \cdot 10^{-8}$ cm) wandern. Damit erhält man die

Diffusionskonstante D zu $D = \frac{\bar{x}^2}{2t} \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$

sec⁻¹. Daraus ergibt sich die Zeit, in der ein Loch im Mittel etwa 1 cm, also etwa um die Größe des Meßgefäßes wandert, zu $\approx 2 \cdot 10^3 \text{ sec} = \frac{1}{2}$ Stunde.

⁴⁾ A. Weißler, J. Colloid Sci. 3, 67 (1948), zitiert nach Chem. Zbl. 1949, I, 1337.

Tagungsberichte

Bericht über die Tagung der Faraday Society in Reading vom 22. bis 24. September 1949

Chromatographie

Von Ernst Beyer (Göttingen)

(Eingegangen am 4. Februar 1950)

Die Bedeutung der Chromatographie als chemische und technische Methode zur Trennung und zum Nachweis von Substanzen geht mit aller Deutlichkeit aus der Tatsache hervor, daß die chromatographische Analyse Gegenstand einer speziellen internationalen Tagung war. Noch eindringlicher dokumentiert sich der Wert dieses Verfahrens beim Studium der Mannigfaltigkeit der Themen dieser Tagung, und man ist überrascht, wie viele Zweige der Technik und Forschung sich dieser Methode in neuerer Zeit als Hilfsmittel bedienen.

Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß man sich, wie bereits aus den einleitenden Vorträgen hervorgeht, sehr um die physikochemische Deutung und mathematische Fassung der dabei auftretenden Phänomene bemüht hat.

Mit einer einfachen Theorie versuchte Stig Claesson (Fysikalisk-Kemiska Institutionen Uppsala) in einem Vortrag über die „Theorie der Frontanalyse und der Verdrängungsanalyse“ zu möglichst brauchbaren Ergebnissen zu gelangen, wobei er darauf hinwies, daß die sehr detaillierten mathematischen Theorien zur Beschreibung der an sich sehr komplizierten physikalisch-chemischen Vorgänge an einer Adsorptionssäule von geringem praktischen Nutzen sind. Durch Einführung des Retentionsvolumens, worunter das Flüssigkeitsvolumen beim Chromatographieren verstanden wird, was ausfließen ist, wenn der betrachtete Sorbent durch die Säule „durchbricht“, schaffte er unter der Voraussetzung momentaner Gleichgewichtseinstellung in der Säule und völlig ebener Zonen eine Beziehung zwischen dem spezifischen Retentionsvolumen und der pro Gramm Adsorbens adsorbierten Substanzmenge. Claesson knüpfte bei diesen Überlegungen an seine¹⁾ und de Vault's Arbeiten²⁾ an. Mittels einer Gleichung für die Adsorptionsisotherme — im einfachsten Fall der Langmuirschen — erhielt er aus obiger Be-

ziehung eine Formel, die ihm die Berechnung der Konzentrationen der verschiedenen Fraktionen des Chromatogramms gestattete. Ganz analog liefen Claessons Betrachtungen über die von Tiselius im Jahre 1943 entwickelte Verdrängungs-chromatographie, bei der nach Adsorption des Lösungsgemisches am Anfang einer Säule die Lösung eines stärker adsorbierbaren Stoffes aufgegeben wird, der dann die Komponenten vor sich her treibt. Die zu chromatographierenden Substanzen verdrängen sich dabei ebenfalls gegenseitig — entsprechend ihrer Adsorptionsaffinität — und führen so zur Entwicklung des Chromatogramms.

Mit bereits größerem mathematischen Aufwand gelang E. Glueckauf (Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Didcot, Berks.) in seinem Bericht über die „Allgemeine Theorie zweier Sorbenden, die nichtlinearen Isothermen folgen“ für dieselben Adsorptionsphänomene eine Lösung, um die chromatographische Entwicklung einer binären Mischung, deren Adsorptionsisothermen bekannt sind, vorauszusagen. Indem er davon ausging, daß die Bewegung der Sorbenden in einer „ideal“ adsorbierenden Kolonne — über die im Gleichgewicht mit der Konzentration der Lösung adsorbierten Mengen — von den Adsorptionsisothermen abhängen, fand er unter Berücksichtigung des Erhaltungssatzes der Sorbendenmasse in der Säule eine Gleichung, deren Lösung er graphisch als Kurvenschar fixierte. Sie erlaubte ihm die Ableitung einfacher Regeln, mit denen die Konzentrationsverteilung in einer Säule, das Auftreten scharfer oder diffuser Zonen u. ä. vorausgesagt werden können.

Ebenfalls an de Vault's²⁾ Arbeiten knüpften die Untersuchungen von A. C. Offord und J. Weiss (University of London, Birkbeck College und University of Durham, King's College) über die „Chromatographie mit mehreren Stoffen“ an.

Sie gingen aus von den für die verschiedenen Komponenten angesetzten Differentialgleichungen, wie sie dem Fickschen Gesetz zu Grunde liegen, und lösten sie. Mit den entsprechenden Anfangsbedingungen zeigten sich dabei folgende Möglichkeiten: 1. es treten definierte Zonen mit in sich konstanter Konzentration auf. Ihre Werte können durch die Anfangskonzentration ausgedrückt werden. 2. es entstehen Zonen veränderlicher Konzentration. Diese mathematische Behandlung gibt also ebenfalls die beiden in den vorangehenden Vorträgen besprochenen Adsorptionserscheinungen wieder, insofern, als die erste Möglichkeit dann realisiert wird, wenn man die Anfangszone eines oder mehrerer Stoffe mit der Lösung eines Sorbenden entwickelt, der stärker adsorbiert wird als jede Komponente der Anfangszone. Der zweite Fall hingegen — das Auftreten von Zonen veränderlicher Konzentration — stellt sich ein, wenn die Anfangsbande zweier Stoffe mit reinem Lösungsmittel oder eine einkomponentige Zone mit der Lösung eines schwächer adsorbierbaren Stoffes entwickelt wird.

Die Unzulänglichkeit der de Vault'schen Ergebnisse in der Deutung verschiedener bei der Chromatographie auftretender Effekte hat auch W. M. Smit (Koninklijke Shell Laboratorium, Amsterdam) zur Behandlung dieses Problems über den „Erhaltungssatz der Chromatographie“ veranlaßt. Wird diese Erhaltungsgleichung — korrigiert um das durch die adsorbierten Stoffe eingenommene Zwischenraumvolumen — wie sie auch bei Weiss³⁾ Anwendung findet, mit dem Erhaltungssatz der Materie kombiniert, so folgt eine viel allgemeinere Gleichung, die — zumindest qualitativ — verschiedene Erscheinungen im Chromatogramm zu deuten vermag, über die de Vault's Gleichung nichts auszusagen vermag.

J. F. Duncan und B. A. J. Lister (Atomic Energy Establishment, Harwell, Berkshire) prüften in einer theoretischen und experimentellen Arbeit über die „Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten“ die durch andere Autoren (Boyd⁴⁾, Bauman⁵⁾, Kressman⁶⁾ u.a.) benutzten Postulate zur Abschätzung der Ionenaktivität in einem Austauscher. Die auch nicht annähernd erfüllte Konstanz des Massenproduktes, wie sie aus der Annahme einer Proportionalität zwischen den Aktivitäten im Austauscher und den molaren Konzentrationen folgen müßte, sondern das Schwanken dieser Größe um etwa 50% ließ sie vermuten, daß Sekundärprozesse die Aktivitäten beeinflussen. Als solche kommen vor allem Adsorption, Lösung von Ionen im Austauscher oder das Quellen des Harzaustauschers in Betracht.

Auf Grund einer mathematischen Ableitung gaben E. Glueckauf, K. H. Barker und G. P. Kitt (Chemistry Division, Atomic Energy Research Establishment, Harwell) in einem Vortrag über die „Trennung von Lithiumisotopen durch Ionenaustausch und Neonisotopen durch Tieftemperaturkolonnen“ bestimmte experimentelle Bedingungen an, über Korngröße, Durchlaufgeschwindigkeit, Konzentrationen, Porengröße und Diffusionskonstanten in der flüssigen und adsorbierten Phase. Diese Bedingungen sind wesentliche Voraussetzungen für das Auftreten scharf begrenzter Zonen, wie sie vor allem bei der Trennung von Isotopen oder Stoffen ähnlicher Adsorptionsaffinität gefordert werden. Glueckauf und Mitarbeiter prüften diese Aussagen durch die Trennung von Lithiumisotopen an Ionenaustauschern und Neonisotopen an Tieftemperaturadsorptions-

säulen. Die Lithiumtrennung führte zwar zu reinem ⁷Li aber in erheblich geringerer als der erwarteten Ausbeute. Für die Neontrennung fand sie gute Übereinstimmung mit der Theorie.

Die wachsende Anwendung der Chromatographie und die an sie gestellten Anforderungen haben ferner zur Entwicklung neuer Adsorbentien geführt mit der sich die folgenden Arbeiten befassen:

D. K. Hale und D. Reichenberg (Chemical Research Laboratory, Teddington, Middlesex.) brachten einen Bericht über die „Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsstudien von Kationenaustauschern an monofunktionellen Harzen“. Solche Harzaustauscher spielen in jüngster Zeit bei Ionenaustauschprozessen eine wichtige Rolle. Die Autoren gaben zunächst ein ausführliches Herstellungsverfahren für vernetzte Polymethacrylsäure mit den Eigenschaften einer einkomponentigen schwachen Säure und für vernetztes, sulfuriertes Polystyrol, ein stark saures Harz. Sie versuchten dann mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes das Austauschgleichgewicht von Na-Ionen gegen H-Ionen zu beschreiben. Von ihren Untersuchungen erhoffen sie sich allgemeine Erkenntnisse über den Austauschmechanismus, die für die Entwicklung besserer Austauscher wertvoll sein können. Ihre Messungen der Austauschgeschwindigkeit von Na⁺ gegen H⁺ lassen erkennen, daß bei geringer Natriumionenkonzentration am sulfurierten, vernetzten Polystyrol die Diffusion der Ionen durch einen dünnen, die Harzpartikel umgebenden Flüssigkeitsfilm der geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist. Bei hohen Na-Ionenkonzentrationen scheint dagegen die Austauschgeschwindigkeit durch die Diffusion der Ionen innerhalb der Harzpartikel bestimmt zu werden.

T. R. E. Kressman und J. A. Kitchen (Imperial College of Science u. Technology, South Kensington, London) bewiesen in ihrer Arbeit über den „Kationenaustausch mit einem synthetischen Phenolsulfonkharz“ den Einfluß dieser beiden zuvor genannten Effekte — des L-Effektes, der durch die Diffusion innerhalb der Harzpartikel bedingt ist, und des F-Effektes, dessen Ursache in der Diffusion der Ionen durch den Flüssigkeitsgrenzfilm hat — und ihren geschwindigkeitsbestimmenden Charakter am Beispiel eines sulfurierten Phenolharzes. Zugleich besprachen sie die Faktoren, die zu entscheiden gestalten, welcher der beiden Mechanismen sich an vorgegebene Bedingungen anwenden läßt. Ihre Messungen über die Temperaturabhängigkeit gaben ihnen weitere Einblicke in den Austauschmechanismus, weil ja je nach den Größenverhältnissen von Kation und Porenweite verschiedene Wärmetönungen beim P- und F-Mechanismus resultieren. Darüber hinaus konnten Kressman und Kitchen zeigen, daß die Anionen ohne Einfluß auf den Austauschvorgang sind.

R. M. Barrer (Chemistry Department, Marischal College, The University, Aberdeen) befaßte sich mit „Trennungen unter Verwendung zeolithischer Materialien“. Er zeigte, daß es sich bei Adsorption an diesen Stoffen um einen Siebeeffekt handelt, indem Moleküle bestimmter Form und Größe sich in die zeolithischen Zwischenräume einlagern können und so einer Mischung von Substanzen unterschiedlicher Molekülgröße quantitativ entzogen werden. Die natürlichen Zeolithe vermochte er vom Standpunkt ihrer Adsorptionseigenschaften in drei Gruppen einzuteilen:

1. faserförmige Zeolithe, mit nur eindimensionalem ausgeprägtem Adsorptionsvermögen;

2. laminare Zeolithe, die zwischen ihren Schichten schwächer adsorbieren;

3. räumlich vernetzte Zeolithe, mit dreidimensional starker Einlagerungsfähigkeit.

Seine Kenntnis der Adsorptionsvorgänge an Zeolithen gestattete ihm, durch Kationenaustausch und Ausglühen der eingelagerten Ammoniumionen, die „Siebeigenschaften“ den jeweils geforderten Bedingungen entsprechend mannigfaltig zu variieren. Anschließend diskutierte er die Anwendung der Zeolithe bei tiefer Temperatur zur Trennung von Gasgemischen.

Der gleiche Siebeffekt wurde auch von R. Kunin und J. Myers (Röhm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania, USA.) bei vernetzten Kunstharzen angenommen, worüber sie in ihrem Vortrag über das „Austauschgleichgewicht in Anion-Austauschharzen: Poröse Austauscher“ berichteten. Ausgehend von ihren Beobachtungen über die Abhängigkeit des Austauschgleichgewichtes vom Vernetzungsgrad stark- und schwachbasischer Anionenaustauschharze konnten sie durch Verpressung der „Porosität“ das Austauschvermögen für große Moleküle, wie sie im Penicillin und in den farbigen Begleitstoffen der Rübenzucker- masse vorliegen, vergrößern. Auch zeigten sie, daß das Quellvermögen und die hydraulischen Eigenschaften stark von der Vernetzung abhängen. In Analogie zu dem Molekülsiebeffekt glauben sie ihre Beobachtungen als Ionensiebeffekt deuten zu können.

J. L. Mongar und A. Wassermann (Pharmacology Dept., and the Sir William Ramsay and Ralph Forster Laboratories, University College, London) untersuchten an „Vollständig gequollenen Alginatgelen als Permutiten: die Kinetik des Kalzium-Natrium-Ionenaustausches“. Aus der Beobachtung, daß bei der Zugabe von NaCl-Lösung zu gequollenem, zylindrischem Kalzium-Alginat sich vor Beginn einer merklichen Umwandlung von Kalzium- in Natrium-Alginat eine stationäre NaCl-Konzentration in der Gelphase einstellt, schlossen sie in Verbindung mit anderen Beobachtungen auf eine homogene Ionenverdrängungsreaktion an Stelle eines Diffusionsschrittes. Dafür spricht auch der näherungsweise abgeschätzte Anfangswert einer Geschwindigkeitskonstanten dritter Ordnung.

Auf Grund des Studiums der Eigenschaften von aktiver Kohle, die ein technisch wichtiges Adsorbens darstellt, beschrieb D. E. Weiß (The Royal Institution, London) die Anwendung der „Modifizierten Aktivkohle-adsorbentien für die kontinuierliche fraktionierte Adsorption“. Zunächst gab der Vortragende eine Zusammenfassung der Eigenschaften der H- und L-Kohle, wie sie bei der Aktivierung bei hoher oder niedriger Aktivierungstemperatur dargestellt werden können. Dabei zeichnet sich die L-Kohle nach King⁷⁾ durch ihr Adsorptionsvermögen für NaOH aus wässriger Lösung aus, während H-Kohle diese Fähigkeit nicht besitzt. Weiß zeigte, daß das Adsorptionsvermögen durch nahwirkende, spezifische (van der Waals'sche) Kräfte bedingt ist, deren Wirksphäre sich bis zu etwa 5 Å erstreckt, und durch unspezifische weitreichende (Coulomb-) Kräfte mit Kraftfeldern bis zu 100 Å hinaus. Diese Erkenntnisse ermöglichen ihm eine Variation der Adsorptionseigenschaften von Aktivkohle durch Zugabe geeigneter modifizierender Substanzen, wie Ölsäure, Pikrinsäure, Methyl-dioktylamin usw., und er vermochte so H-Kohle zu einem Kationen- oder Anionenaustauscher mit einer Austauschkapazität zu verwandeln, die derjenigen der synthetischen Kunstharze

gleichkommt. Auf diese Weise konnte er z.B. an mit Fettsäurefilmen versehener Aktivkohle oder an ähnlich behandeltem wasserabstoßendem Gaspulver bei entsprechender Wahl des pH Streptomycinhydrochlorid adsorbieren. Durch das Auffinden geeigneter Desorptionsmethoden, bei denen eine gleichzeitige Regeneration des Adsorbens parallel geht, schuf Weiß zugleich die Voraussetzungen für eine neue Technik der kontinuierlichen fraktionierten Adsorption.

Von F. H. Burstall, G. R. Davies und R. A. Wells (Chemical Research Laboratory, Teddington, Middlesex) wurde der „Gebrauch von Zellosoesäulen für die Trennung und Bestimmung von Metallen“ unter Benutzung organischer Lösungsmittel beschrieben. Aus dem Papierstreifenchromatogramm, das jeweils nur Mengen bis zu maximal 1 mg zu verwenden vermag, sind mit Zellulose beschickte Säulen entwickelt worden, an denen optimal 250 g Substanz chromatographiert werden können. Neben den präparativen Details wurde in diesem Vortrag ein Überblick gegeben über die Anwendung und die Leistungsfähigkeit dieser Methode an Hand von Trennungen der Edelmetalle und von Stahlanalysen. An dem Trennungsmechanismus sind nach Ansicht der Autoren drei Haupteffekte beteiligt:

1. Selektive Extraktion der Metallsalze durch das organische Lösungsmittel, die vor allem am Kopf der Säule wesentlich ist und durch die Löslichkeitsverhältnisse der Salze in organischen Medien bedingt ist.

2. Verteilung der anorganischen Stoffe zwischen dem Wasser in der Zellulose und dem organischen Lösungsmittel.

3. Adsorption der Metallionen an der Zellulose. Über die Anwendung von „8-Oxychinolinsäulen zur Trennung“ von kleinen Metallmengen trug G. Robinson (The Laboratory, W. Fearnough Ltd., Sheffield) vor und zeigte die Anwendungsmöglichkeiten und die Grenzen der Methode auf.

Allgemeine und anorganische Probleme der Chromatographie behandelten die nachfolgenden Vorträge, zu denen F. A. Robinson (Allen u. Hanburys Ltd., Ware Mills, Herts.) eine Einführung gab:

Ch. C. Shepard und A. Tiselius (Institut für Biochemie, Uppsala Universität, Uppsala, Schweden) untersuchten in der „Chromatographie von Proteinen: den Salzefekt und den pH-Einfluß auf die Adsorption von Proteinen an Kieselgel“. Dabei hatten sie sich speziell dem Serumalbumin, Ovalbumin und Immunglobulin zugewandt. Sie vermochten Bedingungen anzugeben, unter denen die Trennung der verschiedenen Proteine möglich ist.

Die Untersuchungen von A. A. Levi (Research Department, Imperial Chemical Industries Limited, Dyestuffs Division, Hexagon House, Blackley, Manchester, 9) hatten den Zweck, „Einige Methoden für die Erweiterung des Anwendungsbereiches der Verteilungschromatographie“ zu finden. Der Redner wies dabei besonders auf die Vorteile der Verteilungschromatographie gegenüber der klassischen Chromatographie hin, die etwa in der Möglichkeit der Trennung stark saurer Substanzen, der leichten Eluierbarkeit der Zonen, einer guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, der bequemen Messung der Verteilungsisothermen und in den schönen geraden Zonen selbst bei weiten Säulen zu sehen sind. Den Nachteil der häufig sehr geringen Löslichkeit vieler Substanzen in Wasser, der die Anwendung der Verteilungschromatographie

dann oft verbietet, umgeht Levi teils durch Ersatz des Wassers durch andere Lösungsmittel, die mit der strömenden Phase nicht mischbar sind, teils durch Anwendung von Pufferlösungen. Abschließend beschrieb der Vortragende die Bestimmung der Verteilungsisothermen.

A. H. Gordon (Kemiska Institutionen, Karolinska Institutet, Stockholm) gab in seinen Ausführungen über die „**Verteilungschromatographie an Papier unter besonderer Berücksichtigung quantitativer Trennungen**“ Bedingungen an, die für eine erfolgreiche Trennung mittels der Papierchromatographie notwendig sind, und erörterte anschließend Änderungen des Verfahrens, um eine quantitative Bestimmung der Substanzen zu ermöglichen.

Mit dem „**Mechanismus der anorganischen chromatographischen Adsorption an Aluminiumoxyd**“ befaßte sich der Vortrag von L. Sacconi (Institut für Physikal. Chemie, Universität Florenz), der diese Adsorption als eine hydrolytische Adsorption verbunden mit einem $Al^{+++} - H^+$ und $Na^+ - H^+$ Ionenaustauschprozeß auffaßt, bei der die Oberfläche des Aluminiumoxydes puffernde Wirkung zeigt. Sacconi erwähnte weiter die Proportionalität des Adsorptionsvermögens zu den polarisierenden Kräften der Ionen und den die Ionen umgebenden Gruppen, unter denen den koordinierten Wassermolekeln eine besondere Bedeutung zukommt. Auf Grund der großen Tendenz des Aluminiumoxydes zur Hydratation ist der Gang seiner Hydratationswärme ein Maß für sein Adsorptionsvermögen.

E. R. Tompkins (1834 University Ave., Berkeley 3, Calif.) sprach über die „**Anwendung des Ionenaustausches zur Trennung von Substanzen in geringer Konzentration**“, zu der die Abtrennung kationischer Kernspaltprodukte ohne Benutzung von Isotopenträgern geführt hatte. Die Methode erwies sich als sehr gut und wurde von der U.S.A. Energy Commission zu Trennungen im Radioisotopenproduktionsprogramm benutzt und ausgebaut. Gleichzeitig wurden die Trennbarkeit seltener Erden untersucht, und Bedingungen entwickelt, die die Gewinnung von seltenen Erden, Scandium und Erdalkalien in sehr hoher Reinheit ermöglichten. Dabei wurden für Substanzmengen von 1 g bis zu 1 kg jede seltene Erde in Reinheitsgraden von 99,9%, teilweise sogar 99,99% erhalten, ohne Rücksicht darauf, ob die Komponenten in etwa gleicher Menge oder in Konzentrationsverhältnissen von $1:10^{-7}$ vorgelegt wurden.

In ähnlicher Richtung bewegten sich die Arbeiten von F. H. Spedding (Institute for Atomic Research, Iowa State College, Ames, Iowa, U.S.A.) über die „**Trennung seltener Erdsalze im Großmaßstab und die Darstellung der reinen Metalle**“, zu denen das Manhattan-Projekt mit seiner beständigen Forderung nach größeren Mengen seltener Erden in außerordentlicher Reinheit ihn geführt hatte. Das Studium ihres chemischen Charakters und ihrer Kerneigenschaften usw. erschien ihm so wichtiger, als es sich bei den seltenen Erden um Substanzen handelt, die als Kernspaltprodukte schwerer Kerne auftreten. Ihre chemische Ähnlichkeit erlaubt nach den klassischen Trennmethoden bestenfalls eine Anreicherung. Seit 1945 waren deshalb Kunstharz-Ionenaustauschsäulen entwickelt worden, in denen die seltenen Erdsalze mit Citratlösung chromatographiert wurden. Über die besonderen chromatographischen Bedingungen und die bisher dargestellten massiven Metalle wurde berichtet.

C. S. G. Phillips (Inorganic Chemistry Laboratory, Oxford) beschrieb für die „**Chromatographie von Gasen und Dämpfen**“ eine selbstaufzeichnende Apparatur zur Analyse solcher Mischungen durch Verdrängung von einem Adsorbens. Er diskutierte den Einfluß von Partikelgröße, Durchströmgeschwindigkeit, Säulengröße, Typ des Adsorbens, Temperatur und Art der Gasmischung auf die Genauigkeit der Analyse und schilderte die Anwendung der Methode.

Zu „**Anorganischen Kapillaranalysen**“ nahm H. Flood (Institut for Uorganisk Kjem, Norges Tekniske Høgskole, Trondheim, Norwegen) Stellung. Mit Aluminiumoxyd — imprägniertem Papier vermochte er aufgesaugte kleine Mengen einer Lösung in Zonen aufzuspalten und mit geeigneten Reagenzien zu entwickeln. Das Verfahren eignete sich sowohl zur Kationentrennung, als auch — nach vorheriger Behandlung des imprägnierten Papiers mit einer starken Säure — zur Trennung von Anionen. Anschließend besprach Flood noch die den Zonenumfang beeinflussenden Faktoren.

G. M. Schwab (Abt. für anorg., physikal. und katalytische Chemie, Institut Nicolas Canellopoulos, Piraeus, Griechenland) referierte über die „**Natur und Anwendungen der anorganischen Aluminiumoxydchromatographie**“. Die optischen Spektren der durch Na⁺-Austausch am Aluminiumoxyd adsorbierten Kationen bestätigten die bereits chemisch bewiesene Existenz von basischen Doppelaluminaten in den Adsorptionszonen. Die in Verbindung mit den üblichen Gruppenreaktionen angewandte chromatographische anorganische Analyse zeigt etwa die gleiche mikrochemische Empfindlichkeit wie die Tüpfelanalyse. Ihre Anwendung wurde am Beispiel der Trennung von Platinmetallen beschrieben.

Eine weitere Zahl von Vorträgen zeigte die Anwendung der chromatographischen Methode auf organischen Gebiete.

So berichtete W. M. Smit (Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam) über die „**Chromatographie von Petroleumkohlenwasserstoffen**“ und zeigte, daß bei der Durchflußadsorption von Kohlenwasserstoffen bei Verwendung von Kieselgel eine Anordnung der Kohlenwasserstoffe gemäß ihren Refraktionswerten eintritt. Die Ergebnisse dieser Trennung verglich der Autor dann mit den Resultaten, wie sie mit der gleichen, vollhydrierten Schmierölfraktion an thermischen Diffusionssäulen erzielt werden. Dabei erwies sich die Trennung durch Adsorption als überlegener.

A. S. C. Lawrence und D. Barby (The University, Sheffield) referierten über die „**Chromatographische Fraktionierung von Schwarzkölen**“ und demonstrierten, in welchem Maße eine Trennung und Aufklärung dieser bisher kaum näher bekannten und als Nebenprodukte behandelten Schwarzköle möglich ist.

Die „**Chromatographische Analyse fester Öle**“ hatte ein Vortrag von K. A. Williams (London E. C. 1, 161—165, Rosebery Avenue) zum Gegenstand. Ausgehend von der Erkenntnis, daß die zutrennenden Stoffe den kombinierten Kräften des Adsorbens, des Lösungsmittels und ihrer selbst ausgesetzt sind, und die Resultierende letztlich die Adsorptionsverhältnisse bestimmt, gab der Redner im Besonderen Bedingungen für die Trennung der Fettsäuren der Triglyzeride und für die der Kohlenwasserstoffe aus den unverseifbaren Anteilen der Naturöle an. Dabei gehen die Adsorptionsunterschiede, die durch den Grad des Ungesättigtheits, das Vorhandensein von konjugierten oder

solierten Doppelbindungen, die Anwesenheit von OH-Gruppen usw. bedingt sind, entscheidend ein.

Eine ähnlich geeignete Materie für das Studium der chromatographischen Erscheinungen bildet die „**Chromatographie von Carbonsäuren**“ über die eine Untersuchung von H. G. Cassidy und F. H. M. Nestler (Sterling Chemistry Laboratory, Yale Universität, New Haven, Connecticut) handelte. Auch diese Substanzen* fordern wegen ihrer nahen chemischen Verwandtschaft, des meist sehr komplexen Charakters der zu chromatographierenden Lösung und der häufig nur sehr kleinen verfügbaren Mengen eine sehr sorgfältige Abstimmung der Adsorptionsbedingungen, je nach dem Grad der geforderten Reinheit. Die Anwendung der Elutionsanalyse, der Frontalanalyse, der Verdrängungsanalyse und der Verteilungschromatographie unter Berücksichtigung ihrer Vorzüge und Nachteile wurde im Einzelnen diskutiert.

E. L. Hirst und J. K. N. Jones (The University, Edinburgh; The University, Bristol) befaßten sich mit der „**Anwendung der Verteilungschromatographie auf die Trennung von Zuckern und ihren Derivaten**“. Die Verteilung wurde an Papierstreifen und teilweise an automatisch arbeitenden Zellulosesäulen durchgeführt. Auch wurden Methoden zur quantitativen Trennung und zur Mikrobestimmung beschrieben und in der Zuckerchromatographie besonders geeignete Lösungsmittel und Reagenzien für spezifische Farbreaktionen zur Entwicklung der Zonen, sowie zahlreiche R-Werte von Zuckern als Maßzahl für ihre Adsorptionsfestigkeit mitgeteilt.

Über die „**Trennung von Basen und Aminosäuren durch Verdrängungschromatographie an Ionenaustauschssäulen**“ trug S. M. Partridge (Low Temperature Station for Biochemistry and Biophysics, Cambridge) vor, wobei besonders Basen und Aminosäuren aus biologischen Extrakten verschiedenster Art und aus Proteinhydrolysaten interessierten. Es handelte sich bei diesem Vortrag im wesentlichen um eine Zusammenfassung der von dem Autor bereits an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten⁸⁾. Ganz allgemein war den Ausführungen zu entnehmen, daß die an Kunstharzsäulen (sulfuriertes Polystyrol pp) ausgeführten Trennungen den Destillationstrennungen solcher Gemische beträchtlich überlegen war.

Die „**Anwendung der Chromatographie auf Aminosäuren und Peptide**“ ging aus einem Beitrag von F. S. G. Jones (Chemical Division, Wellcome Research Laboratories, Beckenham, Kent.) hervor, der unter Hinweis auf Arbeiten von Martin und Synge⁹⁾, Strain¹⁰⁾, Kumin¹¹⁾, Condens¹²⁾, Fiselius¹³⁾ und anderer eine zusammenfassende Übersicht der für die chromatographische Trennung von Aminosäuren und Peptide benutzten Trennmethoden gab. Die Ausführungen ließen erkennen, daß die chromatographische Adsorption, der Ionenaustausch und die Verteilungschromatographie Verwendung finden, wobei besonders auf die Papierchromatographie als bisher wichtigste Methode zur Trennung solcher Substanzen eingegangen wurde. Ihre chromatographischen Bedingungen, wie Einfluß der Trägerpapiers, der Lösungsmittel, des Durchflusses und die Indikationsmethoden für die getrennten Komponenten wurden im Einzelnen geschildert und an Beispielen erläutert. Auch wurde die Anwendung der D-Aminosäureoxydase, aus Vieren dargestellt, zur Konfigurationsbestimmung besprochen.

Ein spezielles Problem der Trennung behandelte T. Leigh (Imperial Chemical Industries Ltd., Research Laboratories, Hexagon House, Manchester, 9) in der „**Verteilungschromatographie der Salze von Penicillinen mit tertiären Aminen**“, bei denen an Kieselgel adsorbiertes Wasser als stationäre Phase und mit Wasser nicht mischbare organische Lösungsmittel als bewegliche Phase fungieren. Die bisher angewandte Methode der Verteilungschromatographischen Trennung von Penicillinen an Kieselgel mit phosphatgepufferter Lösung wurde vom Verfasser wegen gelegentlicher Löslichkeitsschwierigkeiten abgeändert und die Anwendung des Verteilungssystems: Wasser — Kieselgel, das mit tertiären Aminen vorbeladen ist — organisches, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel empfohlen. Mit mikrochromatographischem Test wurde die Trennung in diesem System verfolgt und schließlich Penicillin in einer Reinheit von mindestens 99,7% erreicht.

Den unschätzbaren Wert der Chromatographie für die Isolation der „**Biologisch aktiven Substanzen im Leberextrakt**“ insbesondere der des Vitamins B₁₂ (Antiperniziöse Anämie-Faktor) hob E. L. Smith (Research Division, Glaxo Laboratories, Ltd., Greenford, Middlesex) hervor. Die Isolation des Vitamins B₁₂ wurde aus wäßriger Lösung an Aktivkohle, Silicagel, Aluminiumoxyd oder Aluminiumsilikat ausgeführt. Ebenso ist nach den Ausführungen des Redners die Verteilungschromatographie an feuchtem Silicagel, Stärke und Filterpapier mit Butanol und anderen Lösungsmitteln erfolgreich angewendet worden. Im Falle des Kieselgels laufen nach Smith' Ansicht bei der Trennung Adsorption und Verteilung nebeneinander her. Bei der Verteilung von gereinigten Leberextrakten wurde das Auftreten zweier rosa Zonen — der des Vitamins B₁₂ und der einer verwandten Substanz — festgestellt. Die Wiederholung der Verteilung gab für jede Zone wiederum das gleiche Bild, so daß an eine lose Assoziation beider Komponenten gedacht werden muß.

Anschließend sprach St. Claesson (siehe oben) über die „**Trennung von hochmolekularen Polymeren**“. Die ziemlich kontinuierliche Molekulargewichtsverteilung, welche keine diskreten Zonen erwarten läßt und die wegen der langsamen Diffusion notwendige langsame Durchflußgeschwindigkeit, sowie die nur kleinen chromatographierbaren Mengen, bedingt durch die geringe Adsorption, sind nach Claesson die Ursachen für die geringe Beachtung der Chromatographie zur Trennung von Hochpolymeren. Er teilte deshalb seine Versuche hinsichtlich der Methodik und der Ergebnisse an hochpolymeren Substanzen mit und zeigte, daß in der Chromatographie ein machtvolles Hilfsmittel für das Studium solcher Substanzen vorhanden ist, dem sich kaum eine andere analytische Methode vergleichen kann.

T. Reichstein und C. W. Shoppee (Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel und University College, Swansea, University of Wales) führten die „**Chromatographie von Steroiden und anderen farblosen Substanzen mittels fraktionierter Elution**“ durch und sahen hierin eine zuverlässige, wenn auch etwas mühsame Methode. Die an Aluminiumoxyd adsorbierte Substanzmischung wird hierbei nacheinander mit Elutionsmitteln wachsenden Elutionsvermögens behandelt und die einzelnen Fraktionen getrennt verdampft, gewogen und charakterisiert. Unter Hinweis auf die Unentbehrlichkeit der Chromatographie in der

Steroidchemie gaben Reichstein und Shoppee geeignete Adsorptionsbedingungen an.

Eine noch bequemere und elegantere Methode zur Chromatographie farbloser Substanzen gab H. Brockmann (Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen, Hospitalstr. 8—11) in seinem Vortrag über die „Chromatographie farbloser Substanzen und die Beziehung zwischen Konstitution und Adsorptionsaffinität.“ Nach diesem vom Vortragenden entwickelten Verfahren werden die farblosen Stoffe an fluoreszierendem Aluminiumoxyd adsorbiert und erscheinen beim Bestrahlen der Säule mit ultravioletem Licht, aus dem mittels Lichtfiltern oder durch spektrale Zerlegung ein geeigneter Frequenzbereich herausgeblendet wird, als dunkle Zonen auf hellfluoreszierendem Grunde. Die Fluoreszenz des Adsorbens wurde durch Anfärben von Aluminiumoxyd mit Morin oder durch Zumischen von Leuchtfarbe zu dem beliebigen Adsorbens erreicht. Weiterhin behandelte Brockmann in seinen Ausführungen die Beziehung zwischen chemischer Konstitution und chromatographischer Adsorbierbarkeit. Er zeigte, daß sich die Derivate organischer Substanzen in Reihen anordnen lassen, die ihr Haftvermögen am Adsorbens wiedergeben, wobei beim Wechsel des Adsorbens oder des Lösungsmittels die Reihenfolge im Wesentlichen erhalten bleibt, und nur gelegentlich eine Vertauschung der Glieder stattfindet, die im Bau der Molekel chemisch begründet ist und in vielen Fällen schon gedeutet werden konnte. Die gewonnenen Ergebnisse ermöglichen eine ziemlich sichere Voraussage über das chromatographische Verhalten zahlreicher Substanzen und sind vor allem für die Aufklärung des Adsorptionsvorganges von erheblichem Wert.

L. Zechmeister (California Institute of Technology, Pasadena) trug über die „Adsorption und einige konstitutionelle und sterische Eigenschaften“ vor. Weit davon entfernt ein geschlossenes, vollständiges Bild von den Beziehungen zwischen Konstitution und Adsorption zu geben, führte der Redner einige einzelne Eigenschaften an, die für die Adsorbierbarkeit von Bedeutung sind. Als solche wurden von ihm die Molekülgröße, die das Molekül befähigt, sich in die Poren des Adsorbens einzulagern und das Auftreten bestimmter orientierender Kräfte, die zwischen dem Adsorbens und der adsorbierten Molekel wirksam sind, angegeben. Von den genannten Kräften wurde angenommen, daß sie nicht von der gesamten Molekel, sondern

von besonderen „Ankergruppen“ der Molekel ausgehen. Diese Auffassung ließ sich dadurch stützen, daß nach chemischer Abspaltung der Ankergruppe diese orientierende Kraft der Molekel verlorengehe. In ganz anderer Richtung führten rein stereochemische Betrachtungen, wie sie von Zechmeister an Verbindungen mit zahlreichen stereoisomeren Formen geprüft und in seinem Vortrag näher beschrieben wurden.

In einem Vortrag über die „Funktion der Adsorbensaktivität bei der chromatographischen Trennung gewisser Anthrachinonverbindungen“ gab A. Stewart (Research Laboratories, Imperial Chemical Industries Limited, Dyestuffs Division, Hexagon House, Blackley, Manchester) Methoden zur Desaktivierung des Aluminiumoxydes und ihrer Prüfung durch die Zonenbewegung von Anthrachinonverbindungen. Dabei wurde auf gute Reproduzierbarkeit besonderer Wert gelegt. Die Zonenlänge und die mittlere Zonengeschwindigkeit fand Stewart in zufriedenstellender Übereinstimmung mit seinen theoretischen Berechnungen. Als Ursache für die Verbreiterung der Zonen während des Chromatographierens wußte Stewart Unregelmäßigkeiten beim Durchfließen durch die Partikelzwischenräume zu nennen. Abschließend gab er in den von ihm definierten R-Werten eine Möglichkeit zur Charakterisierung einer Substanz in Bezug auf ihre adsorptiven Eigenschaften.

Literaturverzeichnis

- ¹⁾ Claesson, Arkiv. Kemi, Min., Geol., 23, Nr. 1 und 24, Nr. 7 (1946).
- ²⁾ J. de Vault, J. Amer. Chem. Soc. 65, 532 (1943).
- ³⁾ J. Weiss, J. Chem. Soc. 145, 297 (1943).
- ⁴⁾ Boyd, Schubert u. Adamson, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2818 (1947).
- ⁵⁾ Bauman u. Eichhorn, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2830 (1947).
- ⁶⁾ Kressman u. Kitchener, J. Chem. Soc. 1949, 1201.
- ⁷⁾ King, J. Chem. Soc. 1937, 1489.
- ⁸⁾ Partridge u. Mitarbeiter, Biochem. J. 44, 418, 513, 521 (1949).
- ⁹⁾ Martin u. Synge, Advances in Protein Chemistry II, 1.
- ¹⁰⁾ Strain, Anal. Chem. 21, 75 (1949).
- ¹¹⁾ Kumin, Anal. Chem. 21, 87 (1949).
- ¹²⁾ Consden, Nature 162, 359 (1948).
- ¹³⁾ Tiselius, Kolloid-Z. 105, 101 (1943).

Bücherbesprechungen

A textbook of colloid chemistry. (Lehrbuch der Kolloid-Chemie). Von H. B. Weiser. 2. Aufl. X/444 Seiten mit 177 Abb. (New York 1949, John Wiley & Sons). Preis geb. \$ 5,50.

Seit dem Jahre 1915 am Rice-Institut zuletzt als Dean tätig war H. B. Weiser 20 Jahre hindurch Chairman des National Colloid Symposium, gleichzeitig zeitweise Herausgeber des Journal of Physical and Colloid Chemistry. Auf Grund einer Erfahrung von vielen Jahren kolloidchemischer Forschung und Lehre bringt er nun die zweite Auflage seines zuerst 1939 erschienenen Werkes, von drei leitenden Gedanken ausgehend.

1. Den Studierenden zu zeigen, daß die klassischen Ergebnisse eines Nernst und Wilhelm

Ostwald ebenso wie die jahrzehntealten Arbeiten von Graham, Wo. Ostwald, Freundlich, Einstein, Svedberg, Hardy, Donnan, Perrin, Langmuir, Gortner und Bancroft für die Entstehung und Entwicklung der neueren Theorien und ihre Anwendung wichtig sind, damit die festen Grundlagen der modernen Kolloidchemie erkannt werden.

2. Das Verhalten der kolloiden Systeme kritisch und systematisch zu untersuchen.

3. Die weite Anwendbarkeit kolloidchemischer Prinzipien in Technik, Biologie und Medizin aufzuzeigen.

Von Ostwalds System der Kolloide und dem Theorem von Gibbs ausgehend ist das Buch

bewußt an die Kapillarchemie von Freundlich angelehnt. Dabei wird betont, daß die Kolloidchemie ein wohlgegründetes eigenes Gebiet der Chemie darstellt.

Das 422 Seiten starke Werk wurde nach einer kurzen Einleitung von 14 Seiten in 6 Teile eingeteilt:

Teil 1 umfaßt mit 96 Seiten die Adsorption, Teil 2 mit 161 Seiten die Sole, Teil 3 mit 29 Seiten die Gele, Teil 4 mit 24 Seiten Emulsionen und Schäume, Teil 5 mit 33 Seiten Aerosole und feste Sole und Teil 6 mit 40 Seiten die Anwendung der Kolloidchemie auf die heterogene Katalyse und Färberei. Der Leser findet darin viel sorgfältig ausgewähltes Material. Auch die neueren Ergebnisse der Kolloidforschung sind kritisch verwertet und übersichtlich dargestellt, mit zahlreichen mathematischen Ableitungen versehen und durch viele graphische Darstellungen und schematische Figuren erläutert. Jeder Abschnitt schließt mit einer Beschreibung der verschiedenartigen und umfangreichen Möglichkeiten der Anwendung. — Bei dem großen Umfang des Gebietes kann es nicht ausbleiben, daß einzelne Teile nur kurz behandelt werden. So ist zu bedauern, daß die Chromatographie nur eine Seite umfaßt. Von der optischen Anisotropie findet man nur wenige Zeilen. Über den Ionenaustausch möchte der Leser ausführlicher unterrichtet werden, wie auch über den A. K.-Satz der Koagulation von Ostwald.

Das Werk, vom Verlag in bekannter Art in Material und Ausführung hervorragend ausgestattet, bedeutet für die kolloidchemische Literatur eine Bereicherung.
H. Thiele (Kiel)

Pulverdispersionen in bituminösen Stoffen. Von H. Walther-Leipzig, 104 S., 193 Abb. (Straßen- und Tiefbau Verlagsgesellschaft m.b.H., Berlin-Pankow 1949). Preis kart. 20,60, geb. 23,60 DM.

In der vorliegenden Monographie, die den jahrelangen Betriebs- und Laboratoriumserfahrungen in der Dachpappenindustrie entsprungen ist, finden sich zahlreiche Ergebnisse und Messungen, insbesondere auch von dem Verfasser selbst, zusammengestellt.

Die Eigenschaften bituminöser Massen werden durch die Beimischung pulverförmiger Zuschlagstoffe in weitem Maße beeinflusst. Hierbei spielen der Dispersionsgrad und die Form des Pulvers eine ausschlaggebende Rolle, daneben auch die Bindefähigkeit zum Bitumen. Deshalb finden sich Meßmethoden zur Charakterisierung der verschiedenen Pulverarten, Kornverteilungsuntersuchungen, Mahlversuche, Oberflächenmessungen in dem ersten Teil des Buches. Der zweite Teil betrifft das Verhalten der Dispersion dieser Pulver in bituminösen Stoffen, wobei auch auf die Unterschiede der verschiedenen Bitumina eingegangen wird. Man findet mechanische Untersuchungen, Messungen der Stabilität, Sedimentationsverhalten und auch der praktischen Bewährung.

Die Fülle des verschiedenen Materials wird für den speziell interessierten Fachkollegen mannigfache Anregung geben. Zahlreiche Berührungspunkte mit der Kolloidik werden dargetan. Für den dem Thema Fernstehenden, der sich rasch ein Bild machen will, mag vielleicht der Eindruck zu geringer Übersichtlichkeit in der Darstellung aufkommen. Man sollte hierbei jedoch bedenken, daß die Wiedergabe eines so breiten und an sich

unübersichtlichen Erfahrungsmaterials auf kurzem Raum einer geschlosseneren Darstellungsweise entgegensteht.
F. H. Müller (Marburg)

Physics and chemistry of cellulose fibres. (Chemie und Physik von Zellulosefasern). Von P. H. Hermans-Utrecht. XX/534 S., 225 Abb. (Elsevier Publishing Company, Inc., New York, Amsterdam, London, Brussels 1949). Preis geb. fl. 25,—.

Die Fortschritte auf dem Gebiet der wissenschaftlichen Erforschung der Fasern sind im letzten Jahrzehnt so groß, daß nunmehr der Anschluß an die rein empirischen Fertigungsmethoden zu erwarten ist. Gerade aus diesem Grunde sind Bücher, in denen die wissenschaftlichen Erkenntnisse über Struktur und Eigenschaften von Fasern in übersichtlicher Weise zusammengestellt und in Verbindung mit Fabrikationserfahrungen gebracht werden, so wichtig. Der Autor ist wohl wie kein Zweiter gerade auf dem behandelten Gebiete der Zellulosefasern durch seine langjährige Forschungs- und Industrietätigkeit dafür prädestiniert, uns ein solches Werk zu schreiben. In vielen der behandelten Gebiete hat er mit seinen Mitarbeitern selbst wertvolle und wichtige Erkenntnisse beitragen können. Selbst die an sich bedauerliche Verzögerung der für 1941 geplanten Herausgabe gab gerade erneut Gelegenheit, auch die intensiven und besonders schönen Resultate der letzten Zeit noch einzuarbeiten.

Im ersten Teil finden wir, ausgehend vom Molekülmodell, Raumerfüllung, Kristallstruktur und kristallin-amorphen Aufbau der Zellulose dargestellt. Die Grundvorstellung der Lösungen und des Gelzustandes, die Methoden der Gestaltsbestimmung, der chemischen Reaktionen und des Abbaues, des Unterschiedes der nativen zur regenerierten Zellulose sind nach modernsten, physikalisch-chemischen Vorstellungen abgeleitet. Der zweite Teil behandelt allgemein die Eigenschaften der Zellulosefasern, ihre Morphologie und Mikrostruktur und das chemische Verhalten, während der dritte Teil des Buches speziell den künstlichen Zellulosefasern und den Vorgängen bei ihrer Herstellung gewidmet ist. Die verwendeten Grundkenntnisse z. B. der Doppelbrechung, der Röntgenanalyse werden an den betreffenden Stellen, auch einschließlich apparativer Einzelheiten, in klarer Weise beschrieben. Den mechanischen Eigenschaften ist ebenfalls ein ganzer Abschnitt gewidmet. Besondere Sorgfalt wurde auf die Betrachtung der Gelbildung und der Deformationsprozesse gelegt.

Überall ist in breiter Weise das Schrifttum angezogen und berücksichtigt.

Das vorliegende Buch gibt einen Einblick in die erstaunlich weitgehenden Erkenntnisse, die man heute vom Aufbau sowie vom Verhalten im Zusammenhang mit dem Aufbau besitzt. Für die Kunstfaserindustrie bedeutet es die Klarlegung der Vorgänge, auf Grund deren sich weitere Fortschritte und auch die Grenzen des Erreichbaren ergeben müssen. Meines Erachtens aber liegt der Wert dieser umfangreichen Monographie noch viel mehr darin, daß sich zahlreiche an der Zellulose gewonnene Erkenntnisse in geeigneter Weise werden auf andere Substanzen übertragen lassen, und daß damit der Einblick in das Verhalten makromolekularer Substanzen überhaupt, insbesondere in das der teilweise kristallinen Stoffe, ganz allgemein gefördert wird. So sollte man wünschen, daß nicht nur der speziell an der Zellulosefaser interessierte Leser zu diesem Buche greift.
F. H. Müller (Marburg)

Leder und Kunstleder. Fachkunde in Stichworten. Gleichzeitig neu bearbeitete 3. Auflage „Das Leder“. Von F. Stäthler-Freiberg i. Sa., 102 Seiten mit 87 Schemazeichnungen, 10 Tabellen und 6 Tafeln. (Berlin 1949. Akademie-Verlag). Preis brosch. DM 6,80 geb. DM 8,80.

Die „Fachkunde in Stichworten über das Gesamtgebiet der Leder- und Kunstlederfabrikation“ kann als Musterbeispiel für allgemein verständliche Kompendien dienen, die ein kompliziertes, vielverzweigtes Gebiet einer bestimmten technischen Produktion auf die jeweils kürzeste und zugleich treffendste Weise darstellen wollen. Wenn das Kapitel „Lederfabrikation“ in den Lehrbüchern der chemischen Technologie behandelt wird, dann in der Weise, in der chemisch-technische Prozesse üblicherweise schematisch dargestellt werden: durch Pfeile, welche die einzelnen Reaktionsfolgen, angedeutet durch irgendeinen Kessel, im einfachsten Fall durch ein Rechteck, miteinander verbinden. Der Anteil der mechanischen Bearbeitungsprozesse in komplizierten Maschinen aller Art sind jedoch bei der Leder- und Kunstlederfabrikation so dominierend, daß die Fabrikationsprozesse allein durch Kennzeichnung der chemischen Grundoperationen völlig unzureichend beschrieben sind. Der Verfasser hatte das Glück, in Herrn Karl Sohre einen Mitarbeiter an diesem Werk zu finden, der bei eingehendster Kenntnis der technischen Vorgänge über eine nicht alltägliche zeichnerische Fertigkeit verfügt. Diesem Zeichner ist es gelungen, auch die kompliziertesten Gerbereimaschinen bei stärkster schematischer Vereinfachung im Wirkungsprinzip vollkommen sinnfällig zu machen. So kommen tafelmäßige Darstellungen der Fabrikationsvorgänge der wichtigsten Ledersorten zustande, die als hervorragend gelungen zu bezeichnen sind. Diesen Schemazeichnungen ist in erster Linie der Inhaltsreichtum bei so geringem Umfang des Werkes (100 Seiten) zu verdanken. Aber auch der Text ist in der stichwortartigen Knappheit und in der Verwendung von Tabellen (Güterichtlinien) vorbildlich, ein Destillat des nur Wesentlichen, herausfiltriert aus einer kaum übersehbaren Fülle von Einzelheiten. Der Satz, daß sich in der Beschränkung der Meister zeige, ist hier so zu verstehen, daß der Autor dieses Buches sich als Meister der abkürzenden und doch zureichenden Darstellungsweise erweist. A. Küntzel (Darmstadt)

Fluoreszenzmikroskopie und Mikrobiologie. Von S. Strügger-Münster i. Westf., 194 Seiten mit 30 Abb. und 3 teilw. farbigen Tafeln. (Hannover 1949, Verlag M. u. H. Schaper). Preis broschiert DM 13,—.

Die bisherige mikroskopische Technik nicht zu verdrängen, sondern sie bei ganz bestimmten Zielsetzungen zu ergänzen und sie gemäß der Eigenart der Objekte einzusetzen, ist die Aufgabe der Fluoreszenzmikroskopie, die hier im wesentlichen an drei Arbeitsgebieten erörtert wird, nämlich an fixierten Bakterienausstrichen, an lebenden Bakterien, Hefen und andern Organismen und an Bodenorganismen. Dazu werden knappe, aber erschöpfende Angaben historischer Art und über die physikalischen und apparativen Grundlagen vorausgeschickt, während das Fehlen einer Schlußzusammenfassung als (nicht ausgesprochenes) Versprechen einer Fortsetzung wirkt. Danach scheint das Büchlein für die Kolloidist ohne Bedeutung zu sein; aber wenn auch nicht das Verhalten von Kolloiden gesondert behandelt wird, so sorgt der in Erscheinungen an Kolloiden bewanderte Verf.

für deren Berücksichtigung. Das bezieht sich nicht nur auf die physikalischen Erscheinungen der Anregung mit Blau- und mit UV-Licht und die Eigenschaften der kathodischen, anodischen und elektroneutralen (lipophilen) Fluorochrome, sondern ganz besonders auf das eigentlich im Mittelpunkt stehende Acridinorange, dessen ausgezeichnete Eignung unabhängig voneinander der Verf. (Jena-Z. Naturw. 73, 97, 1940) und F. Bukatsch und M. Haitinger (Protoplasma 34, 515, 1940) erkannten. An einschlägigen Gegenständen braucht nur erwähnt zu werden: kathodisches und Dissoziationsverhalten, Lipoidlöslichkeit und chemische Eigenschaften (Affinität zu Eiweißen), Permeabilität, Speicherung und Elektroadsorption, Membraneffekt und Protoplastmatik der Bakterien, submikroskopische Morphologie des Protoplasmas (nicht nur der Bakterien, sondern auch von Allium u. a.), und der Leser erkennt, daß er an dem Büchlein nicht vorbeigehen darf. Für den Kolloidforscher überaus fesselnd ist auch die Gliederung der Protoplasmaunterschiede a) des strukturdynamischen Zustandes a') voller und a'') beschränkter Lebendigkeit, b) des strukturstatischen Zustandes b') reversiblen und b'') irreversiblen Verhaltens und der nekrobiotischen Zustände als Übergang zwischen a' und b' (alle durch spezifische Fluoreszenz- und, müssen wir hinzufügen, Kolloidverhalten ausgezeichnet). Auch sonst bringt das Büchlein eine Fülle von Anregungen, ist aber wegen der reichen praktischen Erfahrungen des Verf., an denen er der Leser teilnehmen läßt, auch für eigene Untersuchungen auf dem Gebiete nützlich.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Einführung in die chemische Thermodynamik. Von G. Kortüm-Tübingen. XI/303 S., 85 Abb. (Göttingen 1949, Vandenhoeck u. Ruprecht). Preis brosch. DM 17,80, geb. 20,—.

Da in der deutschen Literatur Lehrbücher der Thermodynamik, in denen die eleganten und exakten Methoden von J. W. Gibbs zur Anwendung gelangen, vergriffen sind, ist das Erscheinen des vorliegenden Buches zu begrüßen. Die Darstellung ist im allgemeinen einfach und flüssig; auch das kurze Kapitel über „Thermodynamik der Phasengrenzflächen“ ist gut lesbar. Zahlreiche Beispiele, Diagramme und Tabellen erleichtern das Verständnis. Moderne Ergebnisse der experimentellen und theoretischen Forschungen sind berücksichtigt. Gelegentliche Seitenblicke auf molekularphysikalische Gebiete tragen zur Lesbarkeit bei. Die Ableitungen sind jedoch manchmal anfechtbar. Auch die Zahl der Symbole hätte noch eingeschränkt werden können: Nach der Einführung der thermodynamischen Zustandsfunktionen ist z. B. der Begriff der „maximalen Nutzarbeit“ (mit besonderem Symbol) nicht mehr erforderlich.

Auf einige spezielle Dinge, die dem Referenten aufgefallen sind, sei kurz kritisch eingegangen, wobei aber zu bemerken ist, daß die betreffenden Punkte in vielen anderen Lehrbüchern der gleichen Kritik ausgesetzt sind.

Das chemische Potential hätte wegen seiner zentralen Rolle in der Thermodynamik der Mischphasen auf noch allgemeinerer Basis eingeführt werden können. Wie zuerst von Gibbs abgeleitet und von einigen modernen Autoren, z. B. Guggenheim, erneut betont wurde, ist das chemische Potential μ_i der Komponente i in einer Phase die partielle Ableitung irgendeiner „charakteristischen Zustandsfunktion“ (Energie E , Enthal-

pie H , freie Energie F , freie Enthalpie G) nach der Molzahl dieser Komponente (n_i) in der betrachteten Phase, wobei die übrigen unabhängigen Variablen, die zu der betreffenden Zustandsfunktion gehören, konstant zu halten sind.

Diese Verallgemeinerung ist deshalb wichtig, weil das exakte Verfahren zur Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen nach Gibbs darin besteht, daß man für ein stofflich abgeschlossenes System (ohne Einwirkung von Kapillarscheinungen, Gravitation, äußeren elektrischen Kräften usw.) ansetzt:

$$(\delta E)_{S, V} = 0, \quad (1)$$

wobei die linke Seite eine virtuelle Änderung der gesamten (inneren) Energie des Systems bei konstanter Gesamtentropie S und konstantem Gesamtvolumen V , ausgehend vom Gleichgewicht, bedeutet und wobei vorausgesetzt ist, daß die Nebenbedingungen (auch möglichen Stoffübergänge zwischen den einzelnen Phasen) in Form von Gleichungen vorgegeben sind.

Nur wenn man Gleichheit von Temperatur T und Druck P in allen Phasen a priori postuliert, kann man anstelle von (1) die gewohntere Beziehung

$$(\delta G)_{T, P} = 0 \quad (2)$$

zugrundelegen.

Es ist daher unmittelbar einleuchtend, daß die Ableitung der Bedingungen für das osmotische Gleichgewicht nicht über Gl. (2) erfolgen kann. Somit ist die Begründung der Gl. (85) auf S. 189 des vorliegenden Buches durch Verweis auf Gl. (15), S. 158, nicht befriedigend.

Aus diesen Betrachtungen geht auch hervor, daß die Auffassung des chemischen Potentials als „partielle molare freie Enthalpie“ nur eine der möglichen Definitionen dieser Größe darstellt. Im vorliegenden Buche wird zwar noch eine zweite Definition, nämlich diejenige mit Hilfe der freien Energie F , angeführt, aber die dort (S. 130) verwendete Bezeichnung „partielle molare freie Energie“ ist irreführend, weil „partielle molare Zustandsgrößen“ definitionsgemäß bezüglich der unabhängigen Variablen $P, T, n_1, n_2, \dots$ gebildet werden.

Die auf S. 174 abgeleitete Gleichung (52) gibt nicht die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit für beliebige Lösungen wieder; denn sie enthält weder explizit die Sättigungskonzentration noch diejenige Wärmetönung, die für die Verschiebung des Gleichgewichts „fester

Stoff-Lösung“ mit der Temperatur maßgebend ist, nämlich die letzte Lösungswärme (differentielle Lösungswärme bei Sättigung). Diese fällt nur bei schwerlöslichen Stoffen mit der ersten Lösungswärme (und dann auch mit der integralen Lösungswärme) zusammen. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit (und gleichzeitig die Schmelzkurve bei rein auskristallisierenden Komponenten) für beliebige binäre Lösungen wird durch folgende Gleichung (z. B. W. Schottky: Thermodynamik, S. 511, oder E. A. Guggenheim: Modern Thermodynamics, S. 89, oder A. Eucken: Lehrbuch II, 1, S. 83) bestimmt:

$$\frac{dx}{dT} = \frac{L_s}{T} \frac{\partial \mu}{\partial x},$$

worin x der Sättigungsmolenbruch des gelösten Stoffes, μ sein chemisches Potential und L_s die letzte Lösungswärme ist. Wegen der Stabilitätsbedingung

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} > 0$$

folgt der bekannte allgemeingültige Satz, daß die Löslichkeit eines festen Stoffes mit der Temperatur zunimmt (abnimmt), wenn beim Auflösen des Stoffes in der gesättigten Lösung Wärme aufgenommen (abgegeben) wird. Dieser Satz wird merkwürdigerweise in den meisten Lehrbüchern entweder überhaupt nicht oder nur für ideale Lösungen bewiesen.

Schließlich noch einige Worte zum Dampfdruck binärer Mischungen. Während der Verfasser auf S. 152 ausführlich den Fall „athermischer Mischungen“ bespricht, bei dem die Abweichungen vom idealen Verhalten allein durch die Mischungsentropie bedingt sind, sagt er auf S. 193 bei der Behandlung beliebiger binärer Dampfdruckdiagramme, daß positiven Abweichungen von den Raoultischen Geraden Volumenzunahme und endotherme Wärmetönung bei der Vermischung entsprächen, usw. Dies kann offensichtlich nur bei regulären Mischungen und hier auch nur für die Wärmetönung zutreffen; das Vorzeichen der Volumenänderung hängt dagegen nicht eindeutig mit den Dampfdruckkurven zusammen.

Die genannten Versehen können in einer weiteren Auflage leicht korrigiert werden. Da das Buch verständlich geschrieben ist und konsequent die Gibbssche Methodik benutzt, ist es den Studierenden, besonders denjenigen der Chemie, zu empfehlen.

Rolf Haase (Marburg)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Bethe, A.-Heidelberg, Beobachtungen über die Bredigsche rhythmische Katalyse des Wasserstoffperoxyds an einer Quecksilberoberfläche. (Z. Naturforschung 3b, 69, 1948).

Anknüpfend an die Bredigschen Beobachtungen werden der Einfluß des Ionenmilieus und die Wirkung zugeführter Elektrizität auf die Katalyse sowie die Potentialänderungen während derselben eingehend untersucht. Es werden eine Anzahl neuer über die Bredigschen Beobachtungen hinausgehender Befunde mitgeteilt. Zur Deutung der bei der Polarisation auftretenden

vielfältigen Erscheinungen wird die Annahme einer Diaphragmenwirkung der Sauerstoffschicht über dem Hg bzw. der Hg-Oxydschicht erörtert. Für eine solche Deutung sprechen auch die Wirkungen mechanischer Eingriffe auf der Hg-Oberfläche (Erschütterung, Anritzen) auf die katalytischen Erscheinungen. Schließlich wird das Geschehen an der Grenzfläche Hg-H₂O₂-Lösung verglichen mit den Vorgängen bei KippSchwingungen, der sog. Blinkschaltung, wobei die Oberflächenschicht zwischen Hg und Flüssigkeit die Rolle der Zünd- und Löschspannung begrenzenden Glimmlampe und gleichzeitig die der Kapazität übernimmt.

Trautvetter (Troisdorf)

II. Film- und Fadenforschung

White, H. J. jr. und P. B. Stam (Princeton (N. J.)), Eine experimentelle und theoretische Studie über die Adsorptions- und Quellungsisothermen von Menschenhaar in Wasserdampf. (Text. Res. J. 19, 136, 1949).

Die Längs- und Querquellung menschlichen Haars (ohne Lumen) wird mit und ohne (geringe) Spannung in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit bei konstanter Temperatur gemessen.

Die Dickenzunahme über der Luftfeuchtigkeit aufgetragen ergibt eine S-förmige Kurve mit starkem Anstieg sowohl bei sehr niedriger wie bei sehr hoher Feuchtigkeit. Die (geringere) Längszunahme wächst dagegen mit der relativen Feuchtigkeit nach einer Sättigungskurve. Hysteresis wird beobachtet. Anscheinend bewirkt jedes adsorbierte Wassermolekül eine Quellung des Adsorbens. Anwendung von Zug vermindert Quellung und Feuchtigkeitsaufnahme. Deutung dieser Erscheinungen durch Annahme innerer Hohlräume sowie durch Adsorptionsmechanismen, die lediglich verschieden starke Bindung des Wassers vorsehen ohne der Änderung des Adsorbens selbst Rechnung zu tragen, werden abgelehnt. Nach eingehender Auseinandersetzung mit den Theorien von Brunauer, Emmett und Teller, Dole, Cassie, White und Eyring, Hailwood und Horrobin sowie Barrer wird in Anlehnung an White und Eyring ein theoretischer Zusammenhang der Variablen entwickelt, der den experimentellen Befunden größenordnungsmäßig gerecht wird.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Heyn, A. N. J., Kleinwinkelstreuung der Röntgen-Strahlen in verschiedenen Zellulosefasern und ihre Beziehung zur Mizell-Struktur. (Text. Res. J. 19, 163, 1949).

Bei der Kleinwinkel-Röntgenstrahl-Streuungsmethode liefert ein senkrecht durchstrahltes Bündel von Naturfasern beiderseits des Durchstoßpunktes je eine waagrechte Linie (in Richtung des Aquators), deren Länge (maximaler Streuwinkel) in der Reihenfolge: Hanf, Flachs, Jute, Hibiscus subdariffa, Ramie abnimmt; nur bei letzterer nimmt die Breite an den Enden ab (Dreiecksform). Kunstseiden haben eine mehr diffuse Streulinie von kurzer Länge, die bei hoher Orientierung etwas schärfer wird; bei Baumwolle ist sie außerordentlich kurz und wird in diesem Fall durch Mercerisieren verlängert. Verfasser deutet die Verkürzung der Linie, die bei Jute (und Flachs) bei Quellung mit Wasser, besonders aber mit Lauge (bei hohen Konzentrationen besonders ausgeprägt und irreversibel) sowie bei Einlagerung von Gold nach Ambrohn und Frey-Wyssling eintritt, als Vergrößerung der Mizellabstände, die er ganz roh aus der halben Länge der Streulinie errechnet und z. B. für ungequollene Jute zu 55 Å angibt; er erblickt in dem Quellungseffekt eine Entscheidung zugunsten der Kratkyschen Theorie und lehnt die Hosemannsche ab; die Erklärung des Mercerisationseffektes bei Baumwolle erfordert allerdings zusätzliche Annahmen.

„Harte“ Fasern wie Cocos nucifera, Sisal- und Manihafan weisen anstelle eines Streulinienpaares ein (im Durchstoßpunkt) gekreuztes doppeltes Paar auf; der Kreuzungswinkel beträgt bei Cocos 90° und wird einer Schräglage der Mizellen

von 45° bezogen auf die Faserachse zugeordnet entsprechend der Ganghöhe der spiralig angeordneten Zellulosekristallite.

Bei den zuletzt genannten „harten“ Fasern entspricht das normale (Großwinkel-) Röntgendiagramm hinsichtlich Lage der Sichel- bzw. amutalen Sichel- und Kreuzungswinkel des Kleinwinkeldiagramms.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

III. Kolloidforschung

Umstätter, H.-Berlin, Über die Rolle des Maxwell'schen Relaxationstheorems in der makromolekularen Chemie. (Kautschuk und Gummi, 1, 11, 1948).

Durch Interpretation des Maxwell'schen Relaxationstheorems und Einführung von bestimmten Extremalwerten der Schichtdicke wird eine Gleichung für die Fließkurve abgeleitet, die ein Newton'sches Gesetz als Spezialfall enthält, unter Einbau der Andradeschen Viskositätsgleichung gelangt Verf. zu dem mit dem Debye'schen identischen, jedoch für beliebige Molekülformen geltenden Relaxationsverschiebungsgesetz. Es wird die Möglichkeit der Bestimmung des Molekulargewichtes hochpolymerer Stoffe auf der Grundlage dieses Relaxationsverschiebungsgesetzes diskutiert.

Trautvetter (Troisdorf)

Umstätter, H.-Berlin, Fließkunde und Strömungslehre. (Die Technik 1, 167, 1946).

Verf. erklärt die beschränkte Gültigkeit des Newton'schen Viskositätsgesetzes damit, daß „die Viskosität der Kolloide nur unter ganz bestimmten Dimensionen ihrer geometrischen Beschreibung definierbar ist“ und nicht wie in der Newton'schen Gl. unter beliebigen kleinen Differentialquotienten der Schichtdicken. Das Maxwell'sche Relaxationstheorem, das den tatsächlichen Verhältnissen zähelastischer Systeme näher kommt, enthält keine strukturellen Aussagen, sondern beschreibt nur die bei der Verformung auftretenden Spannungen, wobei als Viskosität das Produkt aus Scherelastizität und Relaxationsdauer definiert ist. Anhand des Raumdiagramms der Maxwell'schen Gl. können Anomalien der Strömungslehre (sie bilden das eigentliche Arbeitsfeld der Fließkunde) diskutiert werden. Die durch Integration der Maxwell-Gl. (τ = Integrationsvariable) erhaltene Scherspannungsgleichung führt zur Aufstellung folgender charakteristischer Stofftypen: Kautschuktyp: Scherdauer kurz gegen Relaxationsdauer. Metall-Typ: Scherdauer lang gegen Relaxationsdauer. Spinnstofftyp: Scherdauer kurz gegen Relaxationsdauer aber schon vorgeschert, dann anfangs langsam ansteigende Scherung. Die Scherspannungsdiagramme zeigen eine grundsätzliche Ähnlichkeit mit den experimentell gefundenen Spannungs-Dehnungs-Diagrammen.

Trautvetter (Troisdorf)

Jellinek, H. H. G., Der thermische Abbau von Polystyrol. II. Teil (J. Polymer. Sci. 4, 1, 1949).

Während im ersten Teil der Abbau des Polystyrols im Vakuum durch Messung der Zeitabnahme der Grenzviskositäten verfolgt wurde, wird in der vorliegenden Arbeit die Gewichtsabnahme in einer kleinen Molekulardestillations-Apparatur aus Pyrexglas untersucht. Auch hierbei ergibt sich, daß erheblich höhere Mengen des Monomeren entstehen (das 10³- bis 10⁴-fache) als nach der „Zufalls“-theorie zu erwarten war.

In Gegenwart von Sauerstoff werden die im Vakuum ermittelten Abbaugeschwindigkeiten schon bei etwa um 100° tiefer liegenden Temperaturen erreicht, man kann dabei Temperaturen von 220° C nicht überschreiten, da sonst der Abbau zu heftig und unübersichtlich verläuft. Die Umsetzung verläuft vermutlich über ein Hydroperoxyd des Polystyrols, sie verlangsamt sich zum Schluß, wahrscheinlich infolge der Entstehung von Inhibitoren wie Benzaldehyd.

Die Reaktionsmechanismen werden abgeleitet und die einzelnen, nacheinander eintretenden Reaktionsstufen erörtert.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Jellinek, H. H. G., Der thermische Abbau von Polystyrol. III. Teil. (J. Polymer. Sci. 4, 13, 1949).

Für die genauere Untersuchung der Gewichtsabnahme von Polystyrol bei hohen Temperaturen im Vakuum konstruierte der Verfasser eine Apparatur, welche die laufende Verfolgung der Monomerenbildung während des Erhitzens gestattet. Sie beruht im wesentlichen auf einem Tiegel, der in einem Pyrex-Glas-Gefäß an einem als Waage ausgebildeten federnden Quarzbalken hängt und durch einen kleinen elektrischen Ofen geheizt wird. Das Monomere wird auch hier an einem innerhalb der mittleren freien Weglänge der Styrolmoleküle angeordneten Kühler kondensiert.

Alle untersuchten Polystyrolfraktionen ergeben das gleiche Bild: Schnelle Monomerenbildung zu Beginn, dann vorübergehender Stillstand und erneute längere Entwicklung (nullter Ordnung) bis zur Erschöpfung der Probe. Die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien werden berechnet und eine Theorie über den Reaktionsablauf wird entwickelt, die es gestattet, das „relative Zahlendurchschnittsmolekulargewicht“ und die Zahl der schwachen Stellen in dem ursprünglichen Kettenmolekül zu berechnen. Die bereits in Teil I ausgesprochene Vermutung, daß die schwachen Stellen in den Ketten auf dem Vorhandensein von sauerstoffhaltigen Gruppen beruhen, wird durch die jetzt gefundene Tatsache bestätigt, daß die Monomerenbildung in einem Platintiegel langsamer verläuft als in einem Pyrexiegel.

Bei Poly-alpha-methylstyrol verläuft der Abbau schneller als bei Polystyrol, auch zeigen die Kurven eine andere Gestalt.

Bei vernetzten Polystyrolen (Mischpolymerisaten von Styrol mit geringen Mengen m-Divinylbenzol) zeigt sich eine längere, mit dem Gehalt an m-Divinylbenzol zunehmende, bei Verwendung von Benzoylperoxyd als Polymerisationskatalysator dagegen abnehmende Induktionsperiode.

Polyäthylen wird erst bei erheblich höheren Temperaturen abgebaut, wobei die Aktivierungsenergie (im Gegensatz zu dem Verhalten des Polystyrols) von der Kettenlänge abhängig ist.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Bateman, L. und G. Gee, Kinetische Untersuchung der photochemischen Oxydation gewisser nichtkonjugierter Olefine. (Proc. Roy. Soc. A 195, 776, 1948).

Es zeigt sich, daß bei der Photooxydation von Cyclohexan, 1-Methylcyclohexan, Dihydromyrcen (synthetisch) und Äthyllinolat der Kettenstart, wachstum, und -abbruch in der von Bolland beschriebenen Weise erfolgt.

Die Größe der primären Quantenausbeute und das quantitative Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und den Schwankungen der Licht-

absorption während der Oxydation zeigen, daß der überwiegende Kettenstartprozeß die Photolyse des Olefinperoxyds ist. Die besonderen Eigenschaften der Reaktion bei geringer oder sehr starker Lichtabsorption werden untersucht. Im letzteren Falle kann gezeigt werden, wie die den Hauptprozeß beherrschende kinetische Grundgleichung

$$r = k I_a^{1/2} (RH) f(O_2)$$

r = Oxydationsgeschw. I = Lichtabs.

zu ihrer Erklärung modifiziert werden muß.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Snell, F. D. und I. Reich-New York, Ein verbessertes Verfahren zur Bestimmung der Dispersionskraft von Reinigungsmitteln. (J. Soc. chem. Ind. 68, 98, 1949).

Der Reinigung eines Gewebes liegt eine Reihe von physikalisch-chemischen Vorgängen zugrunde, die in der Beziehung Schmutz-Faser-Komplex + Lösungsmittel = Schmutz-Lösungsmittel-Komplex + Faser-Lösungsmittel-Komplex ihren Ausdruck finden. Die Kräfte, die in diesen Systemen wirksam sind, sind die Oberflächenspannungen zwischen Schmutz-Flüssigkeit, Schmutz-feste Phase und Flüssigkeit-feste Phase, wobei die Kräftwirkung je nach der Art des Schmutzträgers sehr verschieden sein können.

Die Verf. geben eine rasch durchzuführende Methode an, um die Dispersionswirkung von Reinigungsmitteln zu bestimmen, die darauf beruht, daß ein Schmutzträger (z. B. Umber) mit Ölen versetzt wird, die sowohl qualitativ als quantitativ dem natürlichen Kleiderschmutz entsprechen. Die nach zweistündigem Stehen dieses Gemisches mit dem Lösungsmittel noch verbleibende Trübung wird mittels eines Parr-Trübungsmessers gemessen, der im Prinzip nach der Art der nephelometrischen Methoden arbeitet.

E. Gruner (Clausthal)

Milligan, W. O., L. M. Watt und H. H. Rachford jr.-Houston, Texas, Röntgenstudien an Schwermetall-Orthovanadaten. (J. phys. colloid Chem. 53, 227, 1949).

Die Arbeit erstreckt sich ausschließlich auf Orthovanadate dreiwertiger Elemente. Dabei geben die Vanadate der Atomnummern 59 (Pr) bis 71 (Cp) mit den Ionenradien 1,16—0,99 Å eine isomorphe Reihe mit tetragonaler Struktur. Obgleich die Kurven, die die Abhängigkeit der beiden Gitterkonstanten ($a_0 = 7,29 - 7,00$ Å, $c_0 = 6,41 - 6,21$ Å, $c/a = 0,88 - 0,89$) von der Atomnummer darstellt, vom Pr zum Cp eine fallende Tendenz zeigen, ergeben sich bei Nd und Yb geringe Maxima, für die ausreichende Erklärungen noch nicht gegeben werden können, falls nicht die Erklärung im Vorhandensein von Verunreinigungen zu suchen ist. Die Vanadate von La, Ti, In, Ga, Fe, Cr lassen sich nicht kubisch oder tetragonal indizieren; das Röntgenogramm von $ScVO_4$ ist linienärmer als das der soeben genannten Orthovanadate. Die Röntgendichten steigen von 4,99 (Pr) bis 6,34 (Cp) an.

E. Gruner (Clausthal)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Ziehl, L. u. W. A. Roth-Freiburg/Br., Eine kalorimetrische Bombe mit Fenster zur Beobachtung des Verbrennungsvorganges. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 219, 1948).

Die Anbringung eines seitlichen Ansatzes mit Fenster aus Glas und Kunstharz an das Kalori-

meter erlaubt erstmalig die Beobachtung der Verbrennungsvorgänge. Substanzen mit nicht zu hohem Dampfdruck verbrennen langsam (z. B. 0,67 g Benzoesäure in 25,5–28,5 s) und ruhig und zwar sauerstoffhaltige rascher als z. B. Kohlenwasserstoffe.

Trautvetter (Troisdorf)

Knappwost, A., Ein einfaches Verfahren zur Messung der Viskosität bei hohen Temperaturen. (Z. Metallkunde, 39, 314, 1948).

Die Vorrichtung besteht aus einem an einem Draht aufgehängten und in Torsionsschwingungen versetzten Tiegel, der die zu messende Flüssigkeit (Schmelze) enthält. Eine solche Anordnung besitzt eine geschwindigkeitsproportionale Dämpfung, für die die inneren Reibungskräfte der Flüssigkeit maßgebend sind. Es wird der formelmäßige Zusammenhang zwischen den Meßwerten der Schwingungsdauer und des Dämpfungsdekrementes (aus Amplitudenmessungen) und der Viskosität der Flüssigkeit abgeleitet. Die Gleichung enthält zwei Konstanten, die durch Eichen mit zwei Flüssigkeiten bekannter Viskosität zu ermitteln sind. Eine Durchmessung des Viskosität-Temperatur-Verhaltens von Wasser ergibt gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Die Streuung der Einzelmessung beträgt $\pm 2,4\%$, kann aber durch Vervollkommnung der Apparatur herabgesetzt werden. Quecksilber zeigt eine um 50% erniedrigte Viskosität, was mit mangelnder Benetzung der Tiegelwand erklärt wird.

Trautvetter (Troisdorf)

Edeling, K., Untersuchungen zur Zerstäubungstrocknung. (Chem.-Ing.-Techn. 21, 137, 1949). (Auszug aus einer Arbeit, die als Beiheft Nr. 57 im Verlag Chemie erscheinen wird.)

Zerstäubungstrocknung ist nur bei niedrigen Sättigungsgraden der Abluft möglich; sie erfordert große Luftmengen und große Räume bei hohem Energieaufwand. Die Zerstäubernebel besitzen keine einheitlichen Tropfendurchmesser. Für den Anteil der verschiedenen Tropfengrößen am Gesamtvolumen oder an der freien Nebeloberfläche ergeben sich in graphischer Darstellung die für Wahrscheinlichkeitsgesetze gültigen Glockenkurven. Die spez. Oberfläche eines Nebels mit größtem Tropfendurchmesser von 0,15 mm wurde mit 63 m² je Liter Flüssigkeitsvolumen ermittelt. Die theore. Zerstäubungsenergie beträgt nur einige Hundertstel Prozente der tatsächlich notwendigen. Die Trocknungszeiten steigen für kleine, frei fallende Tropfen linear mit dem Durchmesser an, wobei aber die Trocknungswege quadratisch wachsen. Die Trocknung in kleinen Apparaten ist daher nur bei kleinen Tropfchen möglich, die zusätzlich durch aufwärts gerichtete Luftströme länger in Schwebe gehalten werden. Besonders günstig verhalten sich beim Trocknen nicht schrumpfende Güter. Die Wärmeübertragungszahlen an der Oberfläche sehr kleiner Teilchen liegen auf Grund einer angegebenen Formel aber 4–10 mal so hoch als Werte an ebenen Flächen.

K. Steiner (Dachau)

Krebs, H., Über das schwarze Selen. I. Röntgenographische Untersuchungen an Selengleichrichten. (Z. Metallk. 40, 29, 1949).

Die nach dem AEG-Aufdampfverfahren hergestellten Selenschichten zeigen bei tiefer Aufdampftemperatur eine Fasertextur mit der c-Achse senkrecht zur Plattenoberfläche. Beim Übergang

zu höheren Aufdampftemperaturen geht die Textur verloren, die Anordnung der Kriställchen wird regellos und bei noch höherer Temperatur stellt sich eine Ringfasertextur mit der c-Achse parallel zur Grundplatte ein. Bei höherer Aufdampftemperatur orientieren sich die zuerst entstehenden Kettenmoleküle, die dann zum Impfkristall zusammenwachsen, parallel zur Platte. Bei niedriger Aufdampftemperatur wird Selen amorph niederschlagen, es gibt keine oder nur wenige Impfkriställchen. Dann geht bei der Formierung bei höherer Temperatur das Wachstum der Kriställchen von der Phasengrenzfläche aus: daher Fasertextur. Bei dem Preßverfahren der Süddeutschen Apparatefabrik in Nürnberg führt die Art des Aufbringens der Selenschichten eine völlig regellose Orientierung der Impfkriställchen herbei: daher Einheitlichkeit bei der Umwandlung in die Kristallphase. Beim Streichverfahren wird erschmolzenes Selen schnell abgekühlt. Es treten Spannungen wie in Glas auf, beim Erwärmen geht die Kristallisation von der Phasengrenzfläche aus: schwach ausgebildete Ringfasertextur. Zur weiteren Aufklärung muß der hochpolymere Charakter des Selens Berücksichtigung finden. Vorläufige Messungen über die Kettenlänge des geschmolzenen Selens durch Viskositätsbestimmungen am System Selen-Jod nach der Endgruppenmethode deuten auf ein ringförmig gebautes Molekül mit etwa 100 Selenatomen hin. Der Einfluß der Kühlspannungen auf den Verlauf der Kristallisation wird diskutiert. Der Verlauf der Kristallisation läßt sich durch Katalysatoren beeinflussen. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Textur läßt sich nicht zeigen.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

VI. Biochemie und Medizin

Mandel, P., R. Stoll u. R. Bieth-Straßburg, Biochemische Entwicklung des Gehirns im Hühnerembryo; Wirkung von Testosteronpropionat. (Compt. rend. soc. biol. 141, 676, 1947).

Testosteronpropionat wurde in Mengen von 0, bis 2,5 mg in Öl dem Embryo zu Beginn, nach zwei Tagen oder nach sieben Tagen, ab eingetretener Inkubation, verabreicht. Es wurde festgestellt, daß das Wachstum des Gehirns verzögert wird und sein Lipoidgehalt am 13. und 19. Tag, an der Inkubation gerechnet, unter dem normalen Prozentsatz lag.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Westphal, U. u. P. Gedigk, Zur Frage der Bindung des Bilirubins an die Serumproteine. (Z. physiol. Chem. 283, 161, 1948).

Untersuchungen mit menschlichen Seren, deren Bilirubingehalt krankheitsbedingt oder auf künstlichem Wege erhöht ist, zeigen, daß bei der Elektrophorese und bei der 48stündigen Dialyse (0–19) keine Dissoziation des Gallenfarbstoffs vom Serumprotein (Albumin) stattfindet, obgleich das „direkt“ reagierende Bilirubin (Hijmans van den Bergh) stark vermehrt ist. Durch Steigerung der NaCl-Konzentration bis auf 6% wird der Anteil des „direkt“ bestimmbaren Bilirubins erhöht, trotzdem aber keine Freisetzung des Farbstoffs im Elektrophoreseversuch beobachtet. Das Dialysierverfahren läßt erst nach mehreren Tagen einen geringen Übertritt des Farbstoffs in die Außenlösung erkennen, wenn höhere NaCl-Konzentrationen im Serum vorhanden sind. Da auch nach Versetzen des Diazoreagens keine Dissoziation des Chromoproteids mit den angeführten Methoden

(Elektrophorese, Dialyse) nachweisbar ist, kann eine Loslösung des Farbstoffs vom Protein durch die Diazotierungsreaktion zur Bestimmung des „direkten“ Bilirubins ausgeschlossen werden. Andererseits tritt nach Zusatz von Coffein-Natriumbenzoat, wie es zur Bestimmung des Gesamtbilirubins nach L. Jendrassik und A. Cziké (Z. ges. exper. Med. 60, 554, 1938) benutzt wird, eine Abspaltung oder Verdrängung des Farbstoffes vom Eiweiß bei der Elektrophorese und Dialyse deutlich in Erscheinung. Das auf der Verwendung von Alkohol beruhende Bestimmungsverfahren (Hijmans van den Bergh) des „indirekten“ Bilirubingehalts ergibt geringere Werte als das Coffein-Natriumbenzoatverfahren. Durch Verdünnung iktischen Serums wird schrittweise der Anteil des „direkt“ reagierenden auf Kosten des „indirekt“ nachweisbaren Bilirubins erhöht. Da die Verschiebung reversibel ist, darf für beide Nachweisverfahren die Erfassung eines grundsätzlich übereinstimmenden Bindungstyps im Serum angenommen werden. Als Stütze für eine unitäre Bindung des Bilirubins im Serum läßt sich aus den Ergebnissen der Elektrophorese- und Dialyseversuchen ableiten, daß das Bilirubin auch bei der „direkten“ Reaktion am Serumprotein gebunden bleibt und die Diazotierung im Eiweißverband erfolgt. Es wird vermutet, daß der Tetrapyrrolfarbstoff an den beiden Molekülen an Eiweiß gebunden ist und daß die mittelständige Methylengruppe mit Diazoniumsalz reagieren kann, während der nur „indirekt“ nachweisbare Anteil hierzu nicht befähigt ist. H. E. Schultze (Marburg)

Rath, Ch. E. und C. A. Finch-Boston, Serum-Eisentransport. Messung des Fe-Bindungsvermögens (FeBV) des menschlichen Serums. (J. clin. Invest. 28, 79, 1949).

Durch das Serum wird das Fe, das aus dem Darm absorbiert wird, das aus zerstörten Erythrozyten frei wird und das aus den Depots ergänzt wird, auf den Organismus verteilt. Das Fe ist komplex an das β_2 -Globulin des Serums gebunden. Bei der Komplexbindung bildet sich eine lachsrote Farbe mit einer maximalen Absorption zwischen 450 und 540 m μ , die sich spektrophotometrisch quantitativ erfassen läßt. Bei einer vollständigen Sättigung erreicht die Farbtintensität ein Maximum.

Bei normalen Personen ist der Serum-Eisenspiegel = 100 γ %, das FeBV = 200 γ %, das Gesamt-FeBV des Serums = 300 γ %. Die Fe-Sättigung des Serums beträgt im Durchschnitt 34 %.

Bei Fe-Mangel ist das FeBV erhöht. Bei Infektionskrankheiten ist nicht nur das Serum-Fe vermindert, sondern auch das FeBV. Bei Karzinom, Leber-, Nieren- und Infektionskrankheiten wurde eine Reduktion des FeBV nachgewiesen. In der Schwangerschaft zeigten sich keine wesentlichen Abweichungen von der Norm.

Ein hohes FeBV und hohe prozentuale Sättigung wurden bei perniziöser Anaemie, Haemochromatose, Transfusionshaemosiderose und Lebererkrankungen beobachtet, Injektionen der Fe-bindenden Fraktion IV-7 bewirken nur eine vorübergehende Erhöhung des Serum-Fe-Spiegels. Die Wirkung der Eisentherapie ist abhängig vom FeBV des Serums. R. Gößwald (Köln/Rh.)

Schulmann, J. jr., M. Falkenheim u. S. J. Gray-Boston, Der Phosphorsatz des menschlichen Magenkarzinoms. Bestimmungen mit radioaktivem Phosphor. (J. clin. Invest. 28, 66, 1949).

In Carcinomen, die bei subtotaler Gastrektomie entfernt wurden, wird mittels $\text{KH}_2\text{P}^{32}\text{O}_4$ der Phos-

phorsatz bestimmt. $\text{KH}_2\text{P}^{32}\text{O}_4$ wird 36 Std. vor der Operation in Strahlungsdosen von 1 millicurie/lb Körpergewicht i. v. injiziert. (Diese Dosis entspricht einer Strahlungsenergie von 1,5 r für den Gesamtorganismus).

Die karzinomfreie Magenschleimhaut in der Umgebung des Tumors erweist sich in Bezug auf ihren Phosphorgehalt als homogen. Der biologische Konzentrationskoeffizient

$\frac{\text{Zählwerkanschläge des untersuchten Materials}}{\text{Zählwerkanschläge des injizierten Salzes}} \times 100$

im Krebsgewebe ist um 47% höher als in der umgebenden Schleimhaut. Die Bestimmung der säurelöslichen Phosphorverbindungen ergibt keine signifikante Differenz gegen die Norm. Die Phosphorlipide weisen eine 43 proz. Steigerung auf, die Phosphoproteine eine Vermehrung um 124%.

Diese Ergebnisse lassen den Aufbau neuen Gewebes erkennen, die Synthese von Phosphorlipiden und Phosphorproteinen, vorwiegend von Nucleinsäuren.

Der Fehler der chemischen Bestimmung beträgt 5%, der des Geiger-Müllerschen Zählrohrs 10% (letzterer Fehler liegt an der oberen Grenze der Verlässlichkeit einer Messung mit dem Zählrohr) d. Ref. R. Gößwald (Köln/Rh.)

Rafsky, H., B. Newman und Ch. I. Krieger-New York, Eine elektrophoretische Untersuchung der Plasmaproteine im Alter. (Amer. J. med. Sci. 217, 206, 1949).

Nachdem bei Personen über 65 Jahren Leberfunktionsprüfungen mit 5 verschiedenen Testen in allen Fällen Abweichungen von der Norm ergaben, erscheint eine elektrophoretische Untersuchung der Serumweißkörper von Interesse. Bei fraktionierter Präzipitation mit Natriumsulfat hatte sich keine Abweichung von dem normalen Albumin-Globulinverhältnis gefunden.

Bei 21 Personen zwischen 70 und 95 Jahren fand sich bei der Elektrophorese eine Erniedrigung der Albuminwerte unter die Norm gesunder Erwachsener. Die Werte für das Gesamtglobulin lagen über der Norm, sodaß ein erniedrigter A/G Quotient resultiert (bei 57% unter 1,5). Bei 76% der Versuchspersonen machte das Gesamtglobulin 33% des Gesamtplasmaproteins aus.

Bei 67% der Pt. fand sich eine Vermehrung der β -Globuline, denen eine besondere Bedeutung als Lipidträger zukommt. Die γ -Globuline, die Träger zahlreicher Antigene sind, zeigten normale Werte. R. Gößwald (Köln/Rh.)

Cartwright, G. E. und M. M. Wintrobe-Utah, Die Infektionsanaemie. Studien über das Fe-Bindungsvermögen. (FeBV). (J. clin. Invest. 28, 86, 1949).

Ammoniumsulfat in zu 50% gesättigter Lösung fällt mit den Globulinen des Serumweißes das Fe quantitativ. Biologische und colorimetrische Untersuchungen haben ergeben, daß das Fe-bindende Protein ein Globulin der Fraktion IV-3,4 ist. Bei Subfraktionierung zeigt sich, daß das Fe-bindende Globulin fast vollständig in der Fraktion IV-7 enthalten ist (3% des Totalproteins). Der Eisengehalt dieser Fraktion beträgt 0,125%, ihr Molekulargewicht ist 90000.

Bei Infektionskrankheiten besteht eine Störung des Fe-Stoffwechsels. Bei gesunden Personen beträgt das FeBV $359 \pm 30,8 \gamma$ %. Die Fe-Sättigung ist $35 \pm 6,4\%$.

Bei 13 Patienten mit chronischen Infektionskrankheiten war das FeBV herabgesetzt, die Sättigung betrug 6–26%. Der Serum Fe-Spiegel war relativ stärker erniedrigt, sodaß eine Verminderung der prozentualen Sättigung resultierte.

Bei Fe-Mangel-Anaemie war das Gesamt-FeBV über 450 γ %, die prozentuale Sättigung unter 10%. Im Laufe der Rekonvaleszenz normalisierten sich die Werte. Bei Injektionen von β_1 Globulin gleichzeitig mit Fe erfolgte nur eine vorübergehende Vermehrung des Serum-Fe, das aber nach 7 Stunden wieder den erniedrigten Ausgangswert erreicht hatte. Die Hypoferraemie bei Infektionskrankheiten ist demnach keine Folge der Verminderung des FeBV, sondern muß von anderen Faktoren abhängig sein.

R. Gößwald (Köln/Rh.)

Surgenor, D. M., B. A. Koechlin und L. E. Strong - Boston, **Das metallbindende Globulin des menschlichen Plasmas.** (J. clinic. Invest. 28, 73, 1949).

Das Serum-Fe ist an einen Globulinkörper (Fraktion IV–7) komplex gebunden. Bei einem pH über 5,0 ist das Fe nicht dialysierbar. Die quantitative Messung der Fe-bindenden Fraktion ist auf Grund einer lachsroten Färbung mit Fe-Verbindungen spektrophotometrisch möglich. Die maximale Adsorption erfolgt bei 465 $m\mu$ bei pH 6,5. Die Fe-bindende Fraktion des Globulins beträgt 3% des Gesamtproteins. Diese Fraktion verbindet sich mit 1,25 γ Fe/mg. Dies entspricht 2 Fe-Atomen pro Molekül. Ihr Molekulargewicht ist 90000, etwas größer als das Molekulargewicht der Albumine. Der isoelektrische Punkt liegt bei pH 5,9. Der Kohlehydratgehalt ist 1,8%, der Stickstoffgehalt 14,7%.

Auch mit Cu bildet diese Globulinfraction einen gefärbten Komplex mit einer maximalen Absorption bei 435 $m\mu$. 1 mg des Proteins bindet 1,4 γ Cu. 2 Cu-Atome verbinden sich mit einem Molekül des Eiweißkörpers. Das Cu-Bindungsvermögen ist maximal bei pH 8,5. Unter pH 8 kann Fe das Cu aus dem Cu-Globulinkomplex ersetzen, Cu kann dagegen nicht das Fe des Fe-Komplexes substituieren. Die Bindung erfolgt an der gleichen Gruppe des Proteinmoleküls. Die Fe-Affinität des Moleküls ist größer als die Cu-Affinität.

Auch Zn, das keine Farb Reaktion mit der Globulinfraction IV–7 ergibt, läßt sich an diesen Körper binden, wie eine direkte Analyse ergab. Es besteht die Möglichkeit, daß noch weitere Metalle sich an den Komplex anlagern können.

R. Gößwald (Köln/Rh.)

Puddington, I. E. - Ottawa, **Die Bestimmung von schwerem Wasser.** (Canad. J. Res. B. 27, 1, 1949).

Auf der Grundlage des Vergleiches der Dampfdrucke von D_2O -Lösungen mit dem von reinem Wasser wird bei Verwendung eines hochempfindlichen Hg-Manometers eine Bestimmungsmethode für D_2O entwickelt, die auch für Proben kleiner als 0,5 mg verwendbar ist. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,25$ Mol-%.

E. Gruner (Clausthal)

Bier, M. und F. F. Nord - New York, **Aggregationsphänomene in Eieralbumin-Lösungen, ermittelt durch Lichtstreuungsmessungen.** (Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 35, 17, 1949).

Durch Messung der Lichtstreuung wird das Teilchengewicht kristalliner Eieralbumin-Aggregate bestimmt, die sich bei 25–35° in verdünnten Eiweißlösungen bei pH 4,2, dem normalen Stabilitätsbereich, bilden. Die Trübung als Ausdruck der

Aggregation nimmt linear mit der Zeit zu, und die Trübungsgeschwindigkeit ist abhängig von der Konzentration der Lösung und von der Temperatur. Für unendliche Verdünnung ergab sich ein extrapolierter Wert für das Mol. Gewicht zu 37000. Aus einem Vergleich der Temperaturkoeffizienten dieser Aggregation und der Wärme-Denaturierung von Eieralbumin ergibt sich, daß diese beiden Reaktionen nicht identisch sein können. Das wird auch dadurch bewiesen, daß bei der Aggregation bei 25–35° kein Ansteigen der freien Sulfhydrylgruppen beobachtet wurde, und daß auch die Kristallisationsfähigkeit des Albumins nicht verringert wurde, während dies bei der Wärmedenaturierung der Fall ist.

E. Gruner (Clausthal)

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie

Eisenstecken, F., **Über die Erhöhung der Haftfestigkeit von Einbrennlackschichten auf Bandstahl und Feinblechen.** (Arch. Metallk. 2, 256, 1949).

Für die Brauchbarkeit und Haltbarkeit von lackierten Behältern ist ein festes Haften des Lackes unerläßliche Voraussetzung. Bei Einbrennlacken genügen nicht die üblichen Reinigungs- und Beizmethoden und auch nicht eine Phosphatbehandlung, da die Phosphatschichten spröde und daher gegen Beanspruchung nicht beständig sind. Erst durch besonderes Aufrauen, z.B. durch Sandstrahlen oder durch Einwirkung stärkerer Schwefel- oder Salzsäure, am besten aber durch eine Nachbehandlung mit verdünnter Salpetersäure nach einer Salzsäurevorbeize erhält man eine feinkörnig aufgeraute Oberfläche, die den geeigneten Haftgrund für Einbrennlacke abgibt. An Beispielen wird gezeigt, daß Einbrennlacke mit einer Schichtdicke von 10–60 μ nach einer solchen Behandlung der Erichsen-Tiefung, der Biegeprobe, der Wickelprobe und einer Stoß- und Schlagbeanspruchung ausgezeichnet standhalten.

Zur Vermeidung des Anrostens der geätzten Gegenstände empfiehlt sich ein Nachwaschen mit kaltem und heißem Wasser, ein Tauchen in heiße verdünnte Natronlauge oder eine Nitritlösung und anschließend Trocknen bei 150° C. Die Gegenstände sind dann in geschlossener Räumen wochenlang ohne Rostbildung haltbar.

F. Peters (Hagen).

Bockris, J. O'M. u. B. E. Conway - London, **Wasserstoffüberspannung und die partielle Verhinderung der Korrosion von Eisen.** (J. phys. colloid. Chem. 53, 527, 1949).

Weil nach Ansicht der Autoren keine unzweideutigen Messungen vorliegen, die die Beziehungen zwischen Korrosionsverhinderung und der Wirkung der Wasserstoffüberspannung an Eisen bei der Einwirkung von Inhibitor-Lösungen zu beurteilen erlauben, wurden neue diesbezügliche Versuche angestellt. Aus ihnen geht hervor, daß die Größe der Zunahme der Wasserstoffüberspannung an Eisen bei hohen Stromdichten, verursacht durch die Korrosionsinhibitoren, mit steigender Konzentration und zunehmender Komplexität der Inhibitoren ansteigt. Dieser Zunahme läuft der Grad der Korrosionsverhinderung parallel. Umgekehrt setzen Aktivatoren die Überspannung herab. Die Messungen der Aktivierungs-Überspannung nach der Commutator-Methode zeigen, daß die Ohmsche

Überspannung in der Lösung zu vernachlässigen ist und daß die stärkste Überspannung bei Zusatz des Inhibitors auftritt. Der Mechanismus der Korrosionsverhinderung ist deshalb eine unmittelbare Wirkung der Wasserstoff-Aktivierungsüberspannung und nicht auf einen mechanischen Schutz des Eisens durch die Bildung adsorbierter Schichten des Inhibitors zurückzuführen.

E. Gruner (Clausthal)

Erbacher, O., W. Herr u. M. Wiedemann, Über die Metallionenadsorption an Metalloberflächen. (Z. Naturforsch. 3a, 637, 1948).

Mit Hilfe radioaktiver Indikatoren wird die Adsorption von Pb^{++} , Bi^{+++} und Th^{++++} -Ionen an den festen Metallen Au, Ag und Ni und an dem flüssigen Hg in Lösungen von $n/10$ HNO_3 , HCl und H_2SO_4 untersucht. Die Adsorption läßt sich nicht durch die Langmuirsche Isotherme wiedergeben, sondern gehorcht der Ostwaldschen Isotherme $a = a \cdot c^{1/n}$. Die Adsorption an Hg ist geringer als an festen Metallen. Die Adsorptionsenergie für Pb an Ag wird berechnet und die Bedeutung der Konstanten der Ostwaldschen Isotherme a und $1/n$ diskutiert.

Die Konstante a drückt das Adsorptionsbestreben aus, und ihre Größe hängt ab von dem Normalpotential der Ionen, der Ionenladung, der Salzlöslichkeit, der Hydratation der Ionen, dem Lösungsmittel und der Oberflächenenergie der Metalle. Die Konstante $1/n$ ist ein Maß für das Desorptionsbestreben und wird u. a. beeinflusst durch die elektrostatische Abstoßung der Ionen und ihre Wertigkeit.

F. Peters (Hagen)

Erbacher, O., Über die Wirksamkeit der Oberflächenatome „Störstellen“ bzw. „aktiven Stellen“ an Metalloberflächen. (Z. Elektrochem. 53, 67, 1949).

Die vorliegende Arbeit bringt Darlegungen über die Wirksamkeit der gewöhnlichen Metallreaktionsstellen und der sogen. aktiven Stellen, sowie über den möglichen Aufbau beider. Aus experimentellen Ergebnissen läßt sich folgern, daß die reagierenden Stellen der Metalloberflächen bei der Adsorption und wahrscheinlich auch beim Lösungsvorgang von atomarer Größe sind. Da — abgesehen von Platin — die Adsorptionsisothermen sich als logarithmische Geraden darstellen, müssen alle reagierenden Stellen gleichwertig sein. Aus dem elektrochemischen Austausch und aus der Ionenadsorption folgt, daß die ganze Oberfläche aus adsorbierenden Metallstellen besteht.

Nach mechanischer Bearbeitung ist die Oberfläche mit Störstellen atomarer Größe besetzt, d. s. Stellen, an denen im einfachsten Fall ein Atom gegenüber den Nachbaratomen nicht in einer Ebene liegt. Die Verstärkung der Oberflächenkraft an einer solchen Störstelle ist jedoch zu gering, um sich beim Lösungsvorgang oder bei der Adsorption merkbar auszuwirken. Greifen die Wirkungssphären mehrerer Störstellen ineinander, so entstehen „Störflecken“ von atomarer Größe. Versuche über die elektrochemische Abscheidung infolge Lokalelementwirkung zeigen, daß solche Störflecke Orte bevorzugter Metallauflösung sowie die Anoden von Löslichkeitslokalen sind.

Neben der gewöhnlichen, über die ganze Fläche gleichmäßig verteilten, an den Metallatomen stattfindenden Metallionenadsorption wird nur beim Platin eine verstärkte Adsorption an den Störflecken beobachtet. An ihnen erfolgt beim Platin auch eine Aufspaltung der Wasserstoffmolekeln

und die Katalyse. Ihnen kommt daher die Bezeichnung „aktive Stellen“ zu. Bei den anderen Metallen reicht die Energie der Störflecken im allgemeinen nicht zu einer Verstärkung der Adsorption aus, sondern nur bei besonders günstiger Lagerung, die aber nur selten und dann als „aktive Stellen“ auftritt.

Greifen beim Platin die Wirkungssphären benachbarter Störflecken ineinander, so tritt die gesteigerte Oberflächenkraft solcher „Störhaufen“ bei der Metallionenadsorption gesteigert in Erscheinung.

F. Peters (Hagen)

Erbacher, O., Über die Größe und Verteilung der reagierenden Stellen, „Störstellen“ bzw. „aktiven Stellen“ an Metalloberflächen. (Z. Elektrochem. 53, 54, 1949).

Als Sitz der reagierenden Stellen wurden in Analogie zu Salzkristallen auch bei Metalloberflächen bisher hauptsächlich Kanten und Ecken angenommen. Unter Ecken und Kanten an Metalloberflächen können verstanden werden:

A) die makroskopisch sichtbaren Kanten und Ecken,

B) die Kanten und Ecken der Metallkristallite

C) im Falle einer amorphen „Beilby-Schicht“ die mechanisch durch Schmirgeln oder Polieren erzeugten Kanten und Ecken.

Für alle 3 Fälle wird untersucht, ob diese ausgezeichneten Bezirke als reagierende Stellen in Frage kommen.

Fall A: Adsorptionsversuche mit freien und abgedeckten Blechkanten, Ablösungsversuche und Versuche über elektrochemische Abscheidung durch Lokalelementelektrolyse verneinen eine Bevorzugung der makroskopischen Ecken und Kanten.

Fall B: Beim Adsorptionsvorgang reagiert die ganze Oberfläche. Obwohl die Kantenfläche bei polierten Oberflächen kleiner ist als bei geschmirgelten, werden pro cm^2 absoluter Oberfläche in beiden Fällen gleiche Ionenmengen adsorbiert. Die bevorzugt reagierenden Metallstellen können also nicht die Kanten und Ecken der Kristallite sein.

Die gleiche Folgerung ergibt sich aus der elektrolytischen Abscheidung edlerer Ionen infolge Lokalelementwirkung.

Fall C: Die Ergebnisse gemäß B gelten auch für die mechanisch erzeugten Ecken und Kanten.

Die gleichmäßige Adsorptionsfähigkeit geschmirgelter und polierter Oberflächen läßt auf eine gleichmäßige Verteilung der reagierenden Stellen auf der Metalloberfläche schließen. Da die ganze Oberfläche bedeckt wird, muß die Gesamtoberfläche aus adsorbierenden Stellen bestehen. Dasselbe ergibt sich aus dem gleichmäßigen Angriff der Oberfläche durch Lösungsmittel.

Da weder bei der Adsorption noch bei der Auflösung eine Bevorzugung der Kanten und Ecken festzustellen ist, können die reagierenden Stellen nicht von makroskopischer Größe sein. Vielmehr sprechen Versuche, insbesondere über die elektrochemische Abscheidung und über die Adsorption an Platin, für eine atomare bis höchstens mikroskopische Größe.

F. Peters (Hagen)

Quittkat, G., Grundlegende und neuere Erkenntnisse bei der Feinmahlung von mineralischen Rohstoffen in Naßtrommelmühlen. (Erzmetall Z. f. Erzbergbau u. Metallhüttenwes. 2, 6, 1949).

Das Rittingersche Gesetz, nach dem die für die Zerkleinerung eines Stoffes aufzubringende Arbeit dem Oberflächenzuwachs proportional ist, ist

als gültig anerkannt und durch Versuche bestätigt. Jedoch arbeiten Trommel- und Rohrmühlen im allgemeinen mit einem Wirkungsgrad weit unter 1%. Allein 30–50% der für die Erzaufbereitung benötigten Energie entfallen auf die Feinzerkleinerung. Die Kenntnis der Zerkleinerungsvorgänge und die Verbesserung des zerkleinerungstechnischen Wirkungsgrades sind daher sehr wichtig. Hierfür liefert Verf. einen Beitrag.

Zunächst werden die Arbeitsvorgänge in Trommelmühlen mit Kugelfüllung und die Abhängigkeit der Mahlkörperbewegung von Drehzahl und Füllung besprochen. Eine Scher- und Quetschwirkung der aufeinander abrollenden Mahlkörper ruft bei niedriger Drehzahl die Zerkleinerung hervor, so daß diese Mahlart für Feinmahlung geeignet ist. Dagegen findet bei höherer Drehzahl durch Kugelfall eine rösche Zerkleinerung auch groben Materials statt. Eine kritische Drehzahl $N_{krit} = 43,2 \cdot D$ (D = Trommeldurchmesser in M) darf nicht überschritten werden. Für jeden Fall und jede Mahlkörperfüllung gibt es eine günstigste Drehzahl $N = 28$ bis $40 \cdot D$, wie an Beispielen erörtert wird.

Kugelgröße und Entfernung des Mahlgutes sind bedeutungsvoll. Auch durch geeignete Panzerung läßt sich die Mahlkörperbewegung und die Zerkleinerung beeinflussen. Die Arbeitsbedingungen und Ausführungsformen der wichtigsten Mühlen-typen werden erläutert. Für eine rösche Vermahlung sind Trommeln mit kurzer Mahltrommel (Kugelmühlen), Trommelmühlen mit Rost- und Aus-tragkammer, Trommelmühlen mit vollem Austrag und ein vom Grusonwerk neu entwickelte Verbundkugelmühle mit Spaltaustrag geeignet. Weiter werden aufgeführt: Trommelmühlen für normale Feinmahlung und Rohrmühlen für Feinstmahlung. F. Peters (Hagen)

Machu, W. - Wien, **Zur Topochemie und Kinetik der Korrosionsvorgänge.** (Arch. Metallk. 3, 1, 1949).

Die Vielfalt der Korrosionserscheinungen ist so unübersichtlich und von den jeweils vorliegenden Bedingungen abhängig, daß noch eine geordnete Systematik der Korrosionsvorgänge und der inneren Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Erscheinungsformen fehlt. Auch die vielfach bewiesenen Annahmen der elektrochemischen Theorien der Korrosion haben dem Praktiker nicht hinreichend helfen können. Verf. gibt daher eine Übersicht über die Grundsätze der Korrosion und stellt eine allgemein gültige Beziehung über die Kinetik der Korrosion an bedeckten Metalloberflächen in einem nicht angreifenden Medium auf.

Der Korrosion liegen folgende Tatsachen zugrunde: In Lösung und an der Atmosphäre ist sie eine Reaktion im heterogenen System. Mit Ausnahme der Reaktionen bei hoher Temperatur spielt sie sich im flüssigen Medium ab und ist elektrochemischer Natur. Die Korrosion in stark saurem Medium ist von der in schwach saurem, neutralem oder alkalischem Medium zu trennen. Die Bildung von haftesten beständigen Korrosionsprodukten führt zur „Korrosionspassivität“. Die Art der Umwelt übt einen entscheidenden Einfluß aus.

Es wird gezeigt, daß die Größe der Lokalanoden als Poren in der Deckschicht mit Hilfe der elektrochemischen Porenprüfung von Müller und Machu bestimmt werden kann, und daß der wesentliche Faktor des Korrosionsschutzes und der Korrosionsgeschwindigkeit die Beständigkeit und

Größe der kathodischen Deckschicht ist. Auf Grund dessen wird eine Beziehung für die Reaktionsgeschwindigkeit des Korrosionsvorganges abgeleitet. Der zeitbestimmende Faktor ist hiernach das Verhältnis der ursprünglich vorhandenen Deckschichtfläche zur jeweils vorhandenen Lokalkathodenfläche. An mehreren Beispielen wird die Gültigkeit dieser Beziehung erhärtet. Die hieraus berechnete Reaktionskonstante ist ein exaktes Maß für den unterschiedlichen Schutzwert natürlicher und künstlicher Deckschichten, den Einfluß einer verbessernden Nachbehandlung und der Korrosionsbedingungen.

Abschließend wird auf eine Beziehung über die Bildungsgeschwindigkeit von Deckschichten hingewiesen. F. Peters (Hagen)

Hérenghuel und F. Santini, **Mikrographische Untersuchung der orientierten Texturen bei gewalztem Aluminium.** (Métaux u. corrosion 21, 131, 1946).

Nach einer Elektropolierung in einem Elektrolyten, der aus 70% H_2SO_4 , 15% H_3PO_4 und 15% H_2O bestand, wurde ein Aluminium mit 99,5% Al-Gehalt, das bei 425° von einer Dicke von 120 mm auf eine solche von 6 mm ausgewalzt worden war, einer Ätzung mit 5 proz. Flußsäure ausgesetzt. Bei dieser Probe ergibt die mikrographische Prüfung das Vorhandensein von Fe und Si-kristalliten. Zur Prüfung im polarisierten Licht muß eine stärkere Ätzung mittels einer Mischung, die aus 47 % rauchender HNO_3 , 50% reiner HCl und 3% wasserfreier HF besteht, erfolgen. Schließlich wird noch ein weiteres Ätzbad angegeben, bei dem ein selektiver Angriff auf die Grenzflächen der Körner erfolgt, und diese selbst nur wenig angegriffen werden: diese Lösung besteht aus 10% HF, 55% reinem Glycerin und 35% Wasser; sie wird bei gewöhnlicher Temperatur, während eines Zeitraumes von 5 min. und bei einer Stromdichte von 1,5 amp/dm² angewandt. Es werden leider keine näheren Angaben über die Befunde gemacht. W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Ludwig, N., **Die Reibungszahl verschieden bearbeiteter und veredelter Oberflächen bei trockener gleitender Reibung.** (Die Technik 2, 166, 1947).

Ein vom Verf. entwickeltes Gerät zur Bestimmung der Reibungszahl wird beschrieben und die unter Variation von Gleitgeschwindigkeit und Flächenpressung erhaltenen Meßergebnisse für die Reibungszahlen bei trockener gleitender Reibung an verschiedenen Werkstoffen (Stahl, Grauguß, Kupfer, Messing) mit verschiedenen bearbeiteten Oberflächen werden mitgeteilt. Die Reibungszahl nimmt i. a. mit steigender Oberflächengüte ab. Das Paar Messing-Messing zeigt umgekehrtes Verhalten, wofür die Erklärung noch aussteht. Eine weitere Tabelle gibt die Ergebnisse an verschieden veredelten Oberflächen (phosphatiert, hartverchromt, vermessingt) mit verschiedener Oberflächengüte wieder. Trautvetter (Troisdorf)

g) Kautschukchemie

Wotschke, J. und K. Paasch, **Azetylen-Ruß.** Ein großtechnisches Beispiel einer turbulenten Flammenreaktion. (Schweiz. Arch. 15, 175, 1949).

Die Erzeugung von Ruß stieg in den letzten Jahren gewaltig an, da sich sein Anteil in Gummi-

mischungen bis auf 50 % steigerte. 80 % der Produktion entfallen auf den sog. „Flammenruß“, bei dessen Gewinnung durch unvollständige Verbrennung von Erdgas aber nur etwa 1,5 % des im Ausgangsmaterial enthaltenen C als Ruß gewonnen werden. Größere Zukunftsaussichten hat das „Spalt-Ruß“-Verfahren, bei welchem Methan nach thermischer Vorbehandlung in seine Bestandteile C-Ruß und H zerfällt und 15% des im Ausgangsgas enthaltenen C gewonnen werden.

Durch besondere Eigenschaften, z. B. hohe elektrische Leitfähigkeit zeichnet sich der Azetylen-Spalt-Ruß aus, dessen Herstellung in den Bayr. Stickstoffwerken in Piesteritz während des Krieges unter Verwendung des beim Kalkstickstoff-Prozeß unvermeidlich anfallenden Restkarbids beschrieben wird. Das Verfahren arbeitet mit industriell bis jetzt kaum erreichter Energieverdichtung im Reaktionsraum unter sorgfältigster Weiterbehandlung des feinst aufgeteilten Rußes im explosiven Trägergas. Die Spaltung $C_2H_2 = 2C + H_2 + 55 \text{ Kcal}$ muß schneller und bei höherer Temp. erfolgen als die Methanspaltung. In runden Zahlen liefert das Verfahren praktisch 1 kg Ruß und $1 \text{ Nm}^3 H_2$ aus $1 \text{ Nm}^3 C_2H_2$ unter Freiwerden einer Wärmemenge von 2300 kcal. Die Anlage, deren Kernstück der Spaltapparat mit einer Stundenleistung von 500 kg Ruß ist, wird in ihrer Entwicklung von der Laboratoriumsapparatur aus an der Hand guter Abbildungen eingehend beschrieben. Trotz der hohen Arbeitstemperatur von etwa 2550° ergeben die eigenartigen turbulenten Mischungsverhältnisse in der Gasflamme den ausgezeichneten thermischen Gefäßwirkungsgrad von über 99% bei einem Stoffwirkungsgrad von etwa 95%, wobei ein automatisches keramisches Filter gute Dienste leistet. Das Literaturgewicht des gewonnenen Azetylenrußes muß, da er bei 18–40 g/lit. nur zum Teile absetzbar ist, durch schwere Kollergänge zu Schüttgewichten von 100 bzw. 250 g/lit. verdichtet werden. $\frac{2}{3}$ der Betriebskosten entfallen auf den Gesteinspreis des Azetylens.

K. Steiner (Dachau)

Maron, S. H. und C. Moore, Untersuchungen über die Konzentrierung von deutschem Buna- und amerikanischem GR=S-Latex. (Rev. gén. Matières plast., 1949, 6).

Nach dem deutschen Verfahren wird Buna-Latex in spez. Reaktionsgefäßen bei gleichzeitiger Abkühlung unter seinen Stockpunkt d. h. 12–14° anhaltend geschlagen. Gegen Ende der Operation werden 0,2 bis 0,5% vom Latex-Gewicht an Soda zugegeben, wobei die Temp. steigt und Schaumabscheidung beginnt. Die Operation wird fortgesetzt, bis die vorgenannte Temp. wieder erreicht ist und der Schaum körnig zu werden beginnt. Nach 4 bis 5 stündiger Ruhe hat sich der Rahm vom Serum getrennt. Nach Dekantieren und Erwärmen erhält man einen Latex mit 42–45% Gehalt an Feststoffen.

Nach amerikanischen Versuchen kann man Buna-Latex durch einfache Abkühlung und nachfolgendes Zentrifugieren, ohne Schaumschlagen und Koagulieren, ebenfalls auf 42–46% konzentrieren.

Amerikanischer GR=S-Latex enthält viel geringere Mengen an Elektrolyten als Buna-Latex. Seine Konzentrierung nach dem deutschen „Stockpunkt-Verfahren“ bzw. durch Zentrifugieren gelingt nach Zugabe von Elektrolyten. Ein neues Verfahren zur Konzentration unter Anwendung von Filtration wird ausgearbeitet.

K. Steiner (Dachau)

h) Leim, Gelatine, Stärke

Edman, P.-Lund, Schweden, Eine Arbeitsweise für die Verteilungs(partition)-Chromatographie unter Verwendung von Stärke. (Acta chem. scand. 2, 592, 1948).

Bei der Verteilungs-Chromatographie (partition chromatography) handelt es sich darum, von zwei dispers vermischten, ineinander unlöslichen Flüssigkeiten die eine an eine Trägersubstanz zu fixieren und so unbeweglich zu machen, während die andere flüssige Phase das System passiert. Als eine gut brauchbare Trägersubstanz hat sich hierbei Kartoffelstärke erwiesen. Die geringe Durchflußgeschwindigkeit durch eine Stärkekolonie und die damit lange Zeitdauer des Trennungsganges läßt die Verwendung einer automatischen Vorrichtung angebracht erscheinen, die innerhalb eines gewissen Zeitraumes ein neues Auffanggefäß unter die Kolonne führt, so daß der Trennungsgang 24 Std. ohne Aufsicht laufen kann. Die Waschflüssigkeit wird aus einem Vorratsbehälter ebenfalls automatisch in die Kolonne nachgeliefert. Die Stärke muß durch Extraktion mit Wasser oder in besonderen Fällen mit anderen Flüssigkeiten gereinigt werden, bevor sie in einen bestimmten Verteilungsgrad gebracht wird. Die Methode hat sich zur Trennung von Peptiden, Purinen und Nucleosiden bewährt.

E. Gruner (Clausthal)

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen

Haas, H. - Wiesbaden-Kostheim, Zusammensetzung des Zellulose- und Holzpolyosen-Anteils verschiedener Laub- und Nadelhölzer. (Makromol. Chem. 2, 219, 1948).

Aus verschiedenen Laub- und Nadelhölzern wurde der Polysaccharid-Anteil freigelegt und untersucht. Die Ausbeute an diesen Skelettsubstanzen und ihre polymere Verteilung sind charakteristisch für die einzelnen Holzarten. Im wesentlichen liegen diese Kohlenhydrate in 2 Fraktionen vor: einer niedermolekularen mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad DP unter 150 und einer hochmolekularen mit einem DP über 1000. Letztere ist uneinheitlich und läßt sich in weitere Fraktionen aufteilen. Beide Hauptfraktionen enthalten neben Glucanen noch andere Kohlenhydrate, nach Staudinger Holzpolyosen genannt. Weiterhin wird festgestellt, daß sich durch geeignete Herstellungsbedingungen nur Zellstoffe erhalten lassen, die frei sind von Mannan und den niedermolekularen Anteilen, dagegen nicht frei von Fremdgruppen. Es sind dies Xylose- und Glucuronsäuregruppen, die in die hochpolymeren Glukoseketten eingebaut sind und sich daraus nur unter Zerstörung des Fadenmoleküls entfernen lassen. Die Zellstoff-Ausbeute, das ist der Anteil an hochpolymerer Zellulose, und die Reinheit des Zellstoffs (Gehalt an Fremdgruppen) sind durch die Holzart bedingt. In beiden Punkten sind die Pappelarten dem Buchenholz überlegen.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

Husemann, E. und M. Goecke-Freiburg, Über Lockerstellen und ihre Spaltungsgeschwindigkeit in oxydativ abgebauten Baumwoll- und Ramiezellulosen. (Makromol. Chem. 2, 293, 1948).

Die Zellulose ist bekanntlich aus Glukoseresten aufgebaut, die β -glukosidisch zu Makromolekülen — bei Baumwoll- und Ramiezellulose z. B. bis zu

einem Polymerisationsgrad von 3200 — verknüpft sind. Wie hydrolytische Abbauprobungen mit einer 0,5 molarer Kaliumbisulfatlösung zeigten, sind diese glukosidischen Bindungen nicht gleichartig, sondern 0,2% von ihnen sind schneller spaltend. (G. V. Schulz und E. Husemann, Z. Naturforsch. 1, 268, 1946 und E. Husemann, Z. makromol. Chem. 1, 140, 1947). Zu dem gleichen Ergebnis führten oxydative Abbauprobungen mit Luft-sauerstoff an in Kupferoxydammoniak gelöster Baumwoll- und Ramiezellulose. Die Produkte wurden fraktioniert und die Verteilung der Kettenlängen ausgerechnet. Daneben wurden an den abgebauten Zellulosen vergleichende osmometrische und viskosimetrische Messungen durchgeführt, aus denen man auf den Gang ihrer „Uneinheitlichkeit“ mit zunehmenden Abbau schließen kann. Danach werden diese Zellulosen nicht statistisch, sondern zu einheitlichen Spaltstücken mit einem mittleren Polymerisationsgrad von etwa 500 abgebaut. Das läßt sich so erklären, daß periodisch nach 500 Glukoseresten leichter spaltbare Bindungen, sogenannte Lockerstellen, in das ursprüngliche Makromolekül eingebaut sind. Ihre Spaltungsgeschwindigkeit ist etwa 3000 mal größer als die der normalen β -glukosidischen Bindungen. Bei den hydrolytischen Abbauprobungen waren dagegen die Verhältnisse der Spaltungsgeschwindigkeiten von normalen Bindungen und Lockerstellen bei beiden Zellulosearten verschieden (bei Baumwolle 1:1000, bei Ramie 1:5000). Die Frage, ob die oxydativen Lockerstellen mit den hydrolytischen identisch sind, bleibt noch zu klären.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

m) Nahrungsmittelchemie

Hottenroth, B., Vergleich der Pektin-Gewinnungsverfahren. (Chem.-Ing.-Technik 21, 142, 1949).

Pektin hat in der Medizin, Pharmazie, Kosmetik und Nahrungsmittel-Industrie, bei letzterer besonders bei der Herstellung von Marmelade, Gelees, Bonbons, Speiseeis, Käse, als Zusatz zu Getränken und zur Frischhaltung von Backwaren, größere wirtschaftliche Bedeutung erlangt.

Als Ausgangsstoffe werden genannt: Apfeltrester, die Schalen von Citrusfrüchten, Zuckerrübenschnitzel und die Blütenkörbe von Sonnenblumen. Diese Stoffe werden entweder auf der Trommel oder Horden getrocknet oder mit schwefliger Säure und nach anderen Verfahren vorbehandelt oder gefroren. Die anschließende Extraktion wird durch eine Hydrolyse durchgeführt. Wesentlich ist dabei die Abstimmung von Temperatur, Erhitzungszeit und pH-Wert. Anschließend wird die Herstellung von Apfel- und Rübenpektin schematisch beschrieben.

Trockenpektine werden über Zerstäubungs- oder Walzentrockner erhalten. Unter Hinweis auf die Verschiedenartigkeit der Verfahren werden für die vorstehend genannten Ausgangsstoffe ungefähre Ausbeutezahlen angegeben, bei denen die Pektin-gewinnung aus Sonnenblumendolden an erster Stelle liegt. Besondere Beachtung verdient der Abschnitt über niederveresterte Pektine. Die niederveresterten Pektine bieten die Möglichkeit, Gelee ohne oder mit nur geringem Zuckergehalt herzustellen. Die ammoniakalische Demethoxylierung hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, auch die enzymatische wird angewandt, während die langsamer verlaufende saure eine säurebeständige Ausrüstung verlangt.

Auf die wissenschaftliche Erschließung des letzten Arbeitsgebietes und die Erweiterung der Basis der Anwendungsmöglichkeit der niederveresterten Pektine wird besonders verwiesen.

Kleinstüber (Heilbronn)

Roßmann, B.-Wiesbaden, Viskosimetrische Zuckerbestimmungen in Kartoffeln. (Z. Lebensm. Unters. u. Forsch. 89, 148, 1949).

Praktische Anwendung der Zuckerbestimmung durch Messung der Viskosität. Vgl. Diese Z. 106, 36 (1944). E. Roßmann (Wiesbaden)

Maab, H., Schaumstudien. (Dtsch. Lebensm. Rdsch. 45, 63, 1949).

Magermilch und Molke liefern kolloide Schäume. Im Magermilchschaum reichert sich nur Eiweiß an, aber kein Milchzucker. Ersteres ist oberflächenaktiv und wird als „Schaumstoff“ der Milch bezeichnet, da es sich vom Casein und Albumin unterscheidet. Nach Grimmer und Schwarz enthält dieser Eiweißkörper nur Spuren von Tryptophan, Tyrosin und Glutaminsäure. Durch wiederholtes Schlagen kann man den Schaumstoff von der Magermilch abtrennen. Schlagsahne ist kein reiner Kolloidschaum, sondern durch Fett versteift. Der Schaumzerfall, der einen asymptotischen Verlauf nimmt, wird erörtert. Die Schaumbildung ist vielleicht auch noch durch schaumhaltbarmachende Stoffe zu erklären. Während Magermilch nicht vollständig in Schaum verwandelt werden kann, gelingt es bei enteiweißter, möglichst fettfreier Molke bei Einhaltung eines bestimmten Säuregrad-Intervalles völlig. Es wurde eine fünffache Volumenzunahme festgestellt. Das Erzeugnis ist standfest und schmeckt nicht mehr nach Molke. Auf die Bedeutung als Eiaustauschstoff wird hingewiesen.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Keith, H., Ein neuer einfacher Nachweis der Tylose. (Dtsch. Lebensm. Rdsch. 44, 232, 1948).

Tylose ist heute der Ersatz aller natürlichen Kolloide. Die gute Quellbarkeit sichert ihr einen Platz in der Lebensmittel-, pharmazeutischen und kosmetischen Industrie. Neben dem mikroskopischen Nachweis und dem Verhalten gegen Jod und Tannin gibt Verf. eine einfache Reaktion mit alkalischer Kupfersulfatlösung an. Dazu kocht man eine Probe mit 10—15 proz. Natronlauge und gibt noch heiß 1—2 Tropfen verdünnte Kupfersulfatlösung hinzu. Über der sich absetzenden Wolke von Kupferoxyd ist die Lösung mäßig blauviolett gefärbt. Bei geringen Mengen tritt die Färbung erst nach Stehen auf, die aber tagelang haltbar ist. Mit Schiff-Reagens gibt Tylose eine rosa Färbung, mit Silbernitrat fällt ein weißer, sofort gelb werdender und bald in braun übergehender Niederschlag.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Letzig, E., Über ein wasserlösliches hochmolekulares Kohlenhydrat in Sauerkrautlake. (Z. Lebensm. Unters. u. Forsch. 88, 367, 1948).

Während der natürlichen Gärung von eingesalzenem Kohl bildet sich ein Saft, der als Sauerkrautlake bezeichnet wird und in großen Mengen anfällt. Solche Laken kommen als Konzentrate in den Handel und werden wegen ihrer diätetischen Wirkung sehr geschätzt. Verf. hat aus dieser durch Dialyse und Ausfällung mit Alkohol ein hochmolekulares Kohlenhydrat in reiner Form gewonnen. Durch viskosimetrische und enzymatische Untersuchungen wies er nach, daß das Koh-

lenhydrat mit anderen wasserlöslichen Kohlenhydraten wie Stärke, Glykogen und Lichenin nicht identisch ist. Es besitzt vermutlich den Bau eines langgestreckten Kettenmoleküls, das wahrscheinlich ausschließlich aus Glukose aufgebaut ist. Gegen Cellulase, Pankreatin und Diastase ist es widerstandsfähig. Es dürfte daher auch im menschlichen Verdauungstraktus seine viskosen Eigenschaften beibehalten und an der mild laxierenden diätetischen Wirkung der Sauerkrautlake wesentlichen Anteil haben. Es wurden 96% Glukose nach Aliln und 98% Aldose nach Kolthoff gefunden, aus denen sich die spezifische Drehung zu $+53,60$ bzw. zu $52,70$ berechnet. Mit Bleiessig und Fehling'scher Lösung ist das Kohlenhydrat fällbar. Im unvergorenen Krautsaft ist es nicht nachweisbar.

B. Roßmann (Wiesbaden)

q) Kunststoffe

Steurer, E.-Kelheim, **Verformung und Rekristallisation bei gittergeordneten hochpolymeren Stoffen.** (Z. Naturforsch. 2b, 275, 1947).

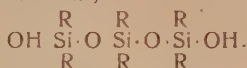
Zur Beurteilung organischer hochpolymerer Stoffe reicht die aus dem Röntgenbild ermittelte Idealstruktur nicht aus, sondern hierfür ist die Ordnung des „Realkristalls“ maßgebend. Bei der Schwingmahlung gittergeordneter, natürlicher und künstlicher Hochpolymerer erfolgt eine Gitterdeformation, die zur Charakterisierung von Ordnungsgrad und Energieinhalt geeignet zu sein scheint, und die so weit gehen kann, daß die Röntgeninterferenzen schließlich verschwinden. Ein Benetzen der gemahlenden Stoffe mit geeigneten Flüssigkeiten oder ein Erwärmen führt zu einer Rückbildung des Gitters, d. h. zu einer Rekristallisation, die an einer starken Volumschrumpfung zu erkennen ist. Eine bleibende Verformung der Moleküle ist nur unterhalb der Rekristallisationstemperatur möglich. Dilatometrische, röntgenographische und kalorimetrische Untersuchungen der gemahlenden und ungemahlenden Polymere erlauben Rückschlüsse auf den Ordnungsgrad und den Energieinhalt. Es wird versucht, die Ordnungsänderung auch quantitativ zu erfassen.

F. Peters (Hagen)

Frydlander, J. H., **Chemie der Silikone. Verwendung der Silikone.** (Rev. Produits chim. 52, 73, 93, 1949).

Organische Si-Verbindungen wurden erstmalig von Friedel und Crafts 1863 aus SiCl_4 und Metallalkylen hergestellt. Der Name „Silikone“ rührt von Kipping her, der mittels der Grignard-Synthese 1904 kautschuk- und glasähnliche, organische Si-Polymere erhielt. Mit der Entwicklung der Kunstharze erhielten die Silikone industrielle Bedeutung. Die beiden Erstgenannten richteten mit der Dow Chemical Corp. im letzten Kriege unter der Fa. Dow-Corning Corp. eine Großverzeugung ein, unter Zugrundelegung des Grignard-Verfahrens. Die General Electric Comp. dagegen arbeitet nach Rochow mit elementarem Si, das bei Gegenwart von Cu oder Ag mit Alkyl- oder Arylhalogenen in Dampfform in Reaktion gebracht wird. Weniger bekannt ist das Verfahren von Nabb, der Äthylen oder Azetylen unter Druck bei Gegenwart von Metallchloriden oder Oxychloriden mit SiCl_4 in Reaktion bringt. Primär entstehen nach diesem Verfahren Chlorsilane R_3SiCl , R_2SiCl_2 , RSiCl_3 , deren äußerst reaktives Cl sich

durch Hydrolyse zu Silanolen umsetzt: $\text{R}_3\text{Si}(\text{OH})$, $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, $\text{R Si}(\text{OH})_3$. Endglieder der beiden Reihen sind SiCl_4 und $\text{Si}(\text{OH})_4$. Durch Wasseraustritt bilden sich aus Silanolen Siloxane z. B. $\text{R}_3\text{Si}(\text{OH}) + (\text{OH}) \cdot \text{SiR}_3 = \text{R}_3\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{SiR}_3 + \text{H}_2\text{O}$ und durch Kondensation Silikone, z. B.



Durch Brückenbildung zwischen freien Hydroxylgruppen kommt man zu verzweigten Molekülen, ja selbst zu zyklischen und räumlichen Bindungen. Auf dieser weitgehenden Möglichkeit zu Kondensationen beruht die industrielle Chemie der Silikone und die Verschiedenheit der erzeugten Produkte.

Man kennt flüssige Silikone, Silikonharze und Silikonkautschuke. Allen gemeinsam sind chem. Indifferenz, Hitzebeständigkeit, niedriger thermischer Viskositätskoeffizient, gutes elektrisches Isolationsvermögen.

Die flüssigen Silikone bestehen aus einfachen Ketten. Mit Vergrößerung der Gliederzahl nehmen Dichte, Siedepunkt und Viskosität zu. Die niedrigsten Glieder, beweglich wie Wasser, werden als bewegungshemmende Flüssigkeiten verwendet. Mit steigender Gliederzahl dienen sie als Dielektrika, Schaumverhüter, Schmiermittel und Heizbäder. Besonders hervorzuheben ist ihre Verwendbarkeit zum Bestreichen von Gußformen für Kautschuk, Metalle und plastische Massen, auch in der Bäckerei unter dem Namen „Pan Glaze“, sowie zum Imprägnieren von Geweben als wasserabstoßendes Mittel. Keramische Waren, Glas und Papier werden, den Dämpfen von Methylchlorsilanen ausgesetzt, durch deren Hydrolyse ebenfalls wasserabstoßend.

Silikonharze, durch weitgehende Hydrolyse und Kondensation von Alkylchlorsilanen entstehend, finden Verwendung als Anstrichmittel, mit oder ohne hitzebeständige Pigmente, für Schutzanstriche von Kochgeschirr, Haushaltsartikeln, Krankenhauseinrichtungen, ja wegen ihrer hervorragenden Hitzebeständigkeit auch für Ofen und Ofenrohre. Ihre Verwendung in der Elektrotechnik beruht auf ihrer niedrigen Dielektrizitätskonstante und ihrer Eignung zum Imprägnieren von Glasfäden, Asbest und Glimmer, als Isolationsmaterial.

Silikonkautschuke bestehen aus langen Ketten mit Seitenketten. Dieses Material, auch „Silastic“ genannt, ist gegen Hitze und Chemikalien beständiger, doch nicht so zerreißfest wie Kautschuk; „Bouncing-Putty“ ist ein elastischer Spezialkitt.

Organische Harze und Zelluloseabkömmlinge erfahren durch Zumischung von Silikon eine Verbesserung der Eigenschaften. Ein der weiteren Verwendung der Silikone entgegenstehender Nachteil ist ihr noch hoher Preis.

K. Steiner (Dachau)

Gäth, R., **Die synthetischen Thermoplaste.** (Kunststoffe 39, 1, 1949).

Es wird ein zusammenfassender Überblick über die Bauprinzipien und die wichtigsten Herstellung- und Verarbeitungsmethoden der synthetischen Thermoplaste gegeben. Die thermoplastischen Grundeigenschaften (reversibler Übergang vom Harten in den plastischen Zustand und Löslichkeit auch nach der Verformung) hängen nicht von Einzelheiten im Molekülbau, sondern nur von dem Vorhandensein nicht durch Hauptvalenzen verketteter Großmoleküle ab. Alle übrigen Faktoren beeinflussen nur die Löslichkeit und den Temperaturbereich der Erweichung und zwar durch Änderung 1. der Kettensteifigkeit und 2. des Kristallisationsvermögens.

So setzt die Einführung unpolarer Substituenten von geringer Raumbeanspruchung (z. B. $-\text{CH}_3$) in das Polyäthylen die Kristallisationsneigung herab, ohne die Kettensteifigkeit zu beeinflussen. Dadurch tritt eine erhebliche Herabsetzung des Erweichungspunktes ein. Polare oder raumerfüllende Substituenten erhöhen die Kettensteifigkeit und damit wieder den Erweichungspunkt. Bleibt dabei auch die Kristallisationseigenschaft erhalten, so treten besonders hohe Erweichungspunkte auf (z. B. bei Polytetrafluoräthylen, „Teflon“). Bei Polyestern und Polyamiden beeinflusst der Abstand der polaren Gruppen die Kettensteifigkeit, die außerdem besonders durch den Einbau starrer Ringsysteme in die Kette gesteigert wird (z. B. bei Polyestern aus Terephthalsäure und Glykol, „Terylen“). Die Kristallisierbarkeit ist die Voraussetzung für die Verfestigung durch Recken.

Die beim Erwärmen der Thermoplaste eintretenden Vorgänge werden ausführlich veranschaulicht und es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, die geschilderten Prinzipien beim Aufbau von Polymeren zielbewußt zu kombinieren. Auf die wichtigsten Herstellungs- und Verarbeitungsmethoden wird eingegangen.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Saechtling, Hj. und E. Römer, **Die Kunststoffindustrie in Amerika**. (Kunststoffe 39, 94, 1949).

Überblick über die Entwicklung des Verbrauchs der wichtigsten Kunststoffe im Jahre 1948. Bemerkenswert ist die Zunahme des Verbrauchs an Thermoplasten (insbesondere Vinylharzen u. Polyvinylidenchlorid) auf Kosten der Phenolharze und der Zellulosederivate. Dem Polyäthylen werden u. a. wegen seiner günstigen elektrischen Eigenschaften gute Aussichten zugesprochen. Auch der Verbrauch an Melamin-Harzen hat zugenommen.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Scheele, W., M. Fredenhagen und Th. Timm - Hannover, **Neuere Sulfonamidharze**. I. Mitteilung. (Kunststoffe 39, 109, 1949).

Eigene frühere Versuche hatten Scheele zu der Auffassung geführt, daß die Harze aus Arylsulfamiden und Formaldehyd keine Makromoleküle polymerer N-Methylenarylsulfonamide enthalten, sondern daß in ihnen lockere Molekülschwärme aus einem trimeren N-Methylenarylsulfonamid (vermutlich als Hexahydro-N-1,3,5-triarylsulfonyltriazin vorliegend) und unverändertem Arylsulfamid vorhanden sind.

Die Verfasser untersuchten nun die Harzbildung bei einer Reihe von N-aryl-substituierten Arylsulfamiden. Mit Ausnahme des Anfangsgliedes, des Benzolsulfanils, erstarren diese Verbindungen aus ihren Schmelzen bereits ohne Zugabe von Formaldehyd glasartig, wobei die Rekristallisation durch das Vorhandensein zusätzlicher freier Sulfamidogruppen und besonders durch mehrere, im Molekül vorhandene Sulfaminogruppen (z. B. bei Benzol-1,3-disulfanilid) verzögert wird. Der Amidstickstoff muß jedoch mindestens ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom tragen. Zugabe von Formaldehyd, auch in geringen Mengen, erhöht die Stabilität der unterkühlten Schmelzen. Vermutlich beteiligen sich bei den formaldehydfreien Gläsern die N-Wasserstoffatome an der Bildung der Assoziate unter Entstehung von Wasserstoffbrücken.

Ester der p-Sulfamidobenzoesäure bilden für sich allein keine Gläser, wohl aber bei Zugabe selbst geringer Mengen an Formaldehyd. Vermutlich entstehen auch hier Hexahydrotriazine.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Scheele, W., M. Fredenhagen und Th. Timm - Hannover, **Neuere Sulfonamidharze**. II. Mitteilung. (Kunststoffe 39, 143, 1949).

Die in der I. Mitteilung beschriebenen Untersuchungen werden durch rheologische Messungen ergänzt. Die Fließkurven sämtlicher untersuchter Einkomponentengläser sind Gerade, die praktisch gleiche Neigung zeigen, wenn auch zwischen den einzelnen Gläsern große Unterschiede in der Viskosität bestehen. Dies läßt auf einen gleichartigen inneren Aufbau der Harze schließen. Die Metaverbindungen (z. B. N³-Benzolsulfonylmetanilamid) besitzen — vielleicht wegen ihres sperrigen Baues — geringere Viskosität als die entsprechenden Paraverbindungen.

Kristallisations-Inhibitoren konnten nicht gefunden werden, doch führt oft schon die Herstellung binärer Mischungen einfacher Arylsulfamide zum Ziel, die, im Gegensatz zu den Phenolharzen leicht eine „Harzsynthese“ durch systematischen Aufbau gestattet. Solche binären Gemische (1. Komponente meist N-Methylen-p-toluolsulfamid, 2. Komponente ein Arylsulfonamid) bilden grundsätzlich über alle Molenbrüche Gläser. Die Fließkurven sind auch hier Gerade mit praktisch gleicher Neigung. Die Viskositäten fallen mit wachsendem Anteil der niederviskosen Komponente. Ausnahmen bilden das System Methylen-p-toluolsulfamid/N⁴-Benzolsulfonylsulfanilamid, das Konstanz der Viskosität über alle Molenbrüche zeigt und das System N-Methylen-p-toluolsulfamid/p-Benzolsulfamidobenzoesäure mit einem Extremwert der Viskosität beim Molenbruch 5.

Verdeutlicht werden diese Verhältnisse durch Betrachtung der Viskositäts-Isothermen, die in der Regel linear verlaufen und für ähnliche Systeme zusammenfallen. Diese Ergebnisse bestätigen die schon früher geäußerte Auffassung Scheeles, daß in den technischen Sulfonamidharzen N-Methylensulfamid neben nicht umgesetztem, als Lösungsmittel wirkendem Sulfonamid vorliegt. Eine Ausnahme bildet das oben erwähnte, p-Benzolsulfamidobenzoesäure enthaltende System, in welchem beim Molenbruch 5 vielleicht eine Verbindung vorliegt.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Siefken, W., **Mono- u. Polyisocyanate**. IV. Mitteilung über Polyurethane. (Liebigs Ann. Chem. 562, 75, 1949).

Es wird eine zusammenfassende Übersicht über die in Leverkusen entwickelten Verfahren zur Herstellung der für den Aufbau hochmolekularer Produkte wichtigen Mono- und Polyisocyanate gegeben. Einige Eigenschaften einer großen Anzahl der verschiedenartigsten Isocyanate sind in Tabellen zusammengestellt. Als Herstellungsverfahren eignet sich im Laboratoriumsmaßstab am besten die Umsetzung der Aminchlorhydrate mit Phosgen in indifferenten Lösungsmitteln, im Betrieb die stufenweise Phosgenierung der Aminbasen in Verdünnungsmitteln (vor allem für aromatische Di- und Polyisocyanate) und die stufenweise Phosgenierung der Carbaminsäuren, ebenfalls in Lösungsmitteln (für aliphatische und hydroaromatische Di- und Polyisocyanate). In vielen Fällen können (reversibel) Dimerisation und — vor allem bei der technischen Herstellung der Di- und Polyisocyanate — durch den Einfluß von metallischen Katalysatoren auch Polymerisationen zu hochviskosen Ölen oder springharten Harzen eintreten.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Petersen, S., **Niedermolekulare Umsetzungsprodukte aliphatischer Diisocyanate**. V. Mitteilung über Polyurethane. (Liebigs Ann. Chem. 562, 205, 1949).

Aliphatische Diisocyanate setzen sich mit zahlreichen Verbindungsklassen, die reaktionsfähige Wasserstoffatome tragen, um. Zum Teil sind derartige Umsetzungen bei den Monoisocyanaten bereits bekannt gewesen, zum Teil sind sie völlig neuartig. Die Umsetzung mit bifunktionellen Verbindungen wird bekanntlich zum Aufbau hochmolekularer Produkte ausgenutzt; die vorliegende Abhandlung beschränkt sich im wesentlichen auf eine zusammenfassende Übersicht über die Reaktionen des als Beispiel herausgegriffenen Hexamethylen-diisocyanats mit monofunktionellen Verbindungen. Auch dabei ergeben sich manche für Entstehung hochmolekularer Verbindungen interessante Gesichtspunkte. Erwähnt sei die Möglichkeit, sogenannte „Abspalter“ herzustellen, das heißt Verbindungen, die sich beim Erhitzen wie die freien Isocyanate verhalten. Diese Abspalter sind angenehmer zu handhaben als die Isocyanate und gestatten die Anwendung hydroxylhaltiger Lösungsmittel. So geben eine Reihe von Isocyanaten Addukte mit Bisulfiten, deren wäßrige Lösungen beispielsweise leicht mit Diaminen reagieren und so zum Aufbau hochmolekularer Kondensationsprodukte auf Textilfasern benutzt werden können. Hochmolekulare Verbindungen entstehen ferner bei Einwirkung von Wasser oder Schwefelwasserstoff auf Diisocyanate.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Vieweg, R., Darmstadt, **Entwicklungslinien der Kunststoff-Prüftechnik**. (Kunststoffe 39, 64, 1949).

Es wird der Entwicklungsgang der Kunststoffprüftechnik von ihrem etwa 4 Jahrzehnte zurückliegenden Anfängen bis zur Gegenwart an Beispielen dargelegt, wobei die die jeweilige Entwicklung fördernden Momente eine besondere Würdigung erfahren.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Gast, Th., **Einführung in die physikalischen Grundlagen dielektrischer Messungen**. (Kunststoffe 39, 81, 1949).

Es werden die für die Bewertung von Isolierstoffen überaus wichtigen Begriffe der Dielektrizitätskonstanten (DK) und des dielektrischen Verlustwinkels (DV) aus dem Verhalten des Dielektrikums im elektrischen Feld hergeleitet und das Auftreten des DV von der Dipoltheorie und von der Theorie des inhomogenen Dielektrikums aus beleuchtet. Aus dem durch einfache Ersatzschaltungen darstellbaren Verhalten des verlustbehafteten Kondensators im Wechselstromkreis ergeben sich die Meßmöglichkeiten für DV. Brückenmethoden zur Messung von DK und DV werden beschrieben und auf Kraftwirkungsmethoden zur Messung dieser Größen wird hingewiesen.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Alpers, E. und Th. Gast, **Dielektrische Untersuchungen an Kunststoffen mit Hilfe von Kraftwirkungen**. (Kunststoffe 38, 230, 1948).

Die Verfeinerung der Wägemethode durch die elektrische Mikrowaage nach Vieweg u. Gast (Gewichtsmessungen bis zu einigen γ) eröffnet die Möglichkeit elektrische Kraftwirkungen zur Messung von DK und $\tan \delta$ heranzuziehen. Bei der DK-Messung wird die DK-abhängige aber frequenzunabhängige Kraftwirkung, die das Feld eines aus zwei Halbkugeln bestehenden (heizbaren) Kugelkondensators auf das kugelförmige Probestück ausübt, mit der elektr. Mikrowaage gemessen und

registriert. Messung von $\tan \delta$ erfolgt durch Ermittlung der Kraftwirkung (Drehmoment) eines elektr. Drehfeldes auf ein Dielektrikum mit der elektr. Mikrowaage. Diese Kraftwirkung ist proportional dem dielektrischen Verlustwinkel. Die Methode eignet sich infolge zu großer Abweichungen bei höherer DK und zu geringer Empfindlichkeit bei $\tan \delta$ -Messungen zunächst nur für Übersichtsmessungen in großem Temperatur- und Frequenzbereich. Die Abbildungen zeigen die gemessene anomale Dispersion der DK von Phenylharz mit Holzmehl und von weichgestelltem PCU und das nach Debye zu erwartende Maximum des dielektrischen Verlustwinkels im Dispersionsgebiet.

Trautvetter (Troisdorf)

Gallagher, M. und R. B. Seymour, **Die Eigenschaften der mit gereinigtem Baumwoll-Linters hergestellten Phenolharze**. (Modern Plastics 1948, 117).

Es wird die Festigkeit, Druckbeständigkeit, Biegefestigkeit, Härte, Wasseradsorptionsfähigkeit, Dichte und Harzgehalt von 10 Polyester-, 6 Phenol-Formaldehyd- und 6 thermoplastischen Harzen angegeben.

Orthmann (Berlin)

Coles, H. W., W. F. Schulz u. a., **Überzüge optischer Linsen**. (Modern Plastics 1948, 123).

29 verschiedene auf Glas aufgebraute Harzüberzüge sind Haltbarkeitsproben unterworfen worden, um festzustellen, ob es eine Methode gibt, „harte und weiche“ Harze zu unterscheiden. Je nach den Prüfungsbedingungen verhalten sich die Stoffe so verschieden, daß keine allgemeingültige Reihenfolge aufgestellt werden kann.

Von den untersuchten Harzen stellte sich Allymer CR 39 als das widerstandsfähigste heraus, hat aber den Nachteil, daß es in einer inerten Atmosphäre aufgebracht werden muß. Ein Alkyd-Melaminharz wird als zweitbestes angesehen, da es bei fast gleich guten Eigenschaften beim Aufbringen keine neutrale Atmosphäre benötigt. Silicone zeigen sich vor allem Feuchtigkeit gegenüber äußerst beständig. In zahlreichen Photos wird das Aussehen der Linsen nach Vornahme der Prüfungen gezeigt.

Orthmann (Berlin)

Adams, H. und M. C. Throdale, **Das Kriechen visko-elastischer Materialien bei langer Beanspruchung**. (Modern Plastics 1948, 139).

Unter Anführung von 27 Literaturstellen wird ein Fortschrittsbericht über die seit 1939 durchgeführten Arbeiten gegeben. In verschiedenen Tabellen werden unter anderem Werte der Aktivierungsenergie von Thermoplasten, die Festigkeit bei 25° C und 50% rel. Feuchtigkeit, des Fließens bei 40° C, 280 kg/cm² in 24 Stunden zusammengestellt. In 17 Diagrammen wird das Fließvermögen verschiedenster Harze als Funktion des Druckes, der Zusammensetzung und der Temperatur aufgezeichnet.

Orthmann (Berlin)

Witt, R. K., P. D. Wolfe und D. M. Rust, **Mit Baumwollgewebe gefüllte Harze**. (Modern Plastics 1948, 123).

Über die physikalischen Eigenschaften von 7000 untersuchten Proben wird ein ausführlicher Bericht gegeben. Im einzelnen werden beschrieben das Verfahren für die Bestimmung der Dichte, Komprimierbarkeit, Elastizitätsmodul, Dehnbarkeit, Biegefestigkeit, Scherbeständigkeit, Izod-Festigkeit und Wasseradsorption. Zu jeder Prüfmethode wird ein ausführliches Zahlenmaterial beigelegt und die verwandte Apparatur im Foto gezeigt.

Orthmann (Berlin)

Anonym, **Modern plastics competition.** (Modern Plastics 1948, 115).

Es wird ein sehr ausführlicher Bericht über den alljährlichen Wettbewerb der besten Kunststoffanwendung gegeben. Die in den einzelnen Gruppen ausgezeichneten Modelle werden in ganzseitigen Photos gezeigt. Es sind vor allem bemerkenswert ein Polystyrolakkumulator, der stoßfest ist und eine Leistung von 15 PS für 3 Minuten bei einer Spannung von 24 V liefert. Eine künstliche Hand aus Vinylharz, die in der Tönung, Weichheit und Oberfläche ganz das Aussehen natürlicher Haut hat. Es ist wesentlich, daß diese „Haut“ auch über Arbeitsarme gezogen werden kann. Als nächstes wäre eine Reliefkarte zu erwähnen, die aus bedruckten, eingefärbten Vinylharzplatten über Aluminiumformen gepreßt wird. Interessant ist auch eine Segeljolle, aus einem Stück mit Glasgewebe verstärktem Harze gepreßt. Silicone findet Anwendung als Ventilkappe für Dieselmotoren.

Orthmann (Berlin)

Kainer, Fr.-Reicholzheim, **Über die Verwendung von Polyvinylchlorid in der Verpackungsindustrie.**

An Hand einer umfassenden Literatur- und Patenzusammenstellung werden die verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten von Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisaten in der Verpackungsindustrie behandelt.

Die genannten Polymerisate dienen hier nicht nur zur Oberflächenveredlung (Lackierung oder Kaschierung) von Verpackungsmaterialien anderer Herkunft, sondern als Einwickelfolien bzw. zur Herstellung von Verpackungsbehältern mit und ohne Faserstoff-Zusatz.

Eine weitere Verwendung ist durch die Herstellung von Behälterverschlüssen, bes. Flaschen- und Schrupfkapseln gegeben.

F. Kainer (Reicholzheim)

Erichsen, V.L., **Über die Synthese des Äthylbenzols aus Benzol und Alkohol.** (Angew. Chem. 61, 322, 1949).

Das als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Styrol dienende Äthylbenzol kann nicht nur aus Benzol und Äthylen, sondern aus Benzol und Äthylalkohol gewonnen werden. Zur Katalysierung dieser Reaktion dient ein aus Aluminiumsulfat mittels wäßrigen Ammoniak ausgefälltes und ausgewaschenes Aluminiumhydroxyd, welches mit konzentrierter Phosphorsäure im Überschuß durchgearbeitet und durch scharfes Trocknen und Nacherhitzen in Form poröser Brocken erhalten wird.

Die Äthylierung von Benzol vollzieht sich in Gegenwart des auf vorbeschriebene Weise erhaltenen sauren Aluminiumphosphats bei Temperaturen zwischen 260 und 400°, vorzugsweise über 300°, und bei Drucken von 14 bis 150 atü, vorzugsweise bei 100 atü und darüber. Auf jeden Fall soll die Arbeitstemperatur oberhalb der kritischen Temperatur der Reaktionskomponenten liegen.

Es wird angenommen, daß der Äthylalkohol zunächst zu Äther und Äthylen dehydratisiert wird und letzteres erst mit dem Benzol reagiert.

Eine zur kontinuierlichen Durchführung dieser Synthese geeignete Apparatur ist schematisch dargestellt und beschrieben.

Unter Benützung dieser Apparatur wird bei einem Druck von 105 atü und einer Temperatur von 320° und einem Durchsatz von 520 g/h die maximale Ausbeute an Äthylbenzol in Höhe von 17,3% erhalten.

F. Kainer (Reicholzheim)

Starck, W., **Über organische Polyvinylester.** (Kunststoffe 38, 197—201, 1948).

Nach dem von F. Klatte im Jahre 1913 entwickelten Verfahren kann man Azetylen an organische Säuren katalytisch unter Bildung monomerer Vinylester anlagern. Diese können zu hochmolekularen Polyvinylestern polymerisiert werden. Von den Vinylestern besitzt Vinylazetat die größte technische Bedeutung. Es kann technisch nach drei Verfahren: im Block, in Lösung und in wäßrigem Medium polymerisiert werden. Bei der Blockpolymerisation, die durch Erhitzen in Gegenwart von peroxydischen Beschleunigern erfolgt, hängt der Polymerisationsgrad von der Art und Konzentration des Beschleunigers ab. Für Benzoylperoxyd wird diese Abhängigkeit des K-Wertes von der Katalysatorkonzentration graphisch dargestellt. Die bei Anwesenheit indifferenten Lösungsmittel erhaltenen Polymerisate besitzen gegenüber den unter gleichen Bedingungen der Temperatur, Art und Menge des Katalysators einen niedrigeren K-Wert; diese Erniedrigung hängt dabei von der Art und Menge des Lösungsmittels ab. Die Polymerisation in wäßriger Phase besitzt wesentliche technische Vorteile, wie bessere Ableitung der Reaktionswärme, einfacheres Herausbringen der Reaktionsprodukte und Fortfall jedweder Lösungsmittel. Zur Verhinderung der Verseifung des Vinylesters muß man bei einem bestimmten pH-Wert (4—5) arbeiten. Als Emulgatoren eignen sich besonders Naturstoffe, wie Leim, Stärke, oder Kunststoffe, wie Polyvinylalkohol oder polyacrylsäures Natrium. Als Katalysatoren kommen hier Wasserstoffperoxyd und Salze der Perschwefelsäure in Betracht. Zweckmäßig arbeitet man bei der Siedetemperatur des Monomeren und erhält hochprozentige Latices, die unbegrenzt haltbar sind und als solche für die verschiedensten Zwecke verwendet werden können. Bei der Polymerisation von Vinylestern in Wasser in Gegenwart geringer Mengen von unlöslichen Stoffen oder großen Mengen von Elektrolyten fallen die Polymerisate in Perl- oder Tropfenform an.

Vinylester können nicht nur mit anderen polymerisationsfähigen monomeren Verbindungen, wie Vinylchlorid, sondern auch mit an sich nicht polymerisationsfähigen ungesättigten Verbindungen, wie Malein- und Fumarsäureestern, mischpolymerisiert werden. Im letzteren Falle entstehen homogene Mischpolymerisate nur innerhalb bestimmter Mol-Verhältnisse der beiden monomeren Komponenten. Polyvinylester lassen sich zu Polyvinylalkohol verseifen. Die Darstellung, Konfiguration, Anwendung und Reaktionsfähigkeit des Polyvinylalkohols werden beschrieben. Besonders eingehend wird auf die Kondensation der Polyvinylalkohole mit Carbonylverbindungen zu Polyvinylazetaten, auf deren Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten hingewiesen. F. Kainer (Reicholzheim)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn

Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von Dr.-Ing. Werner Matz, Frankfurt (Main)-Höchst

XVI, 356 Seiten, mit 114 Abbildungen | Preis: brosch. DM 26,—, geb. DM 28,—

Das vorliegende Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem *Ingenieur*, dem *Chemieingenieur*, dem *Betriebschemiker* und dem *Apparatebauer* die zum Verständnis des

Wärme- und Stoffaustausches

erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen der Thermodynamik vermitteln. Während im allgemeinen die für den *Ingenieur* geschriebenen Lehrbücher der Thermodynamik neben den allgemeinen vor allem die Grundlagen für die Wärmekraft- und Kältemaschinen in den Vordergrund stellen und die für den *Chemiker* geschriebenen jedoch ihr Hauptaugenmerk auf die *rein chemischen* Vorgänge und Verfahren richten, soll das *vorliegende Werk* die *thermodynamische Lücke* des „Niemandslandes“ zwischen Ingenieur und Chemiker, die Thermodynamik der *Verfahrenstechnik* ausfüllen.

Man kann es als eine Tat bezeichnen, die dem Verfasser und dem Verlag zur Anerkennung gereicht, wenn ersterer ein Werk verfaßte, das allen auf dem Gebiet der Verfahrenstechnik arbeitenden Ingenieuren alle neuen Betrachtungsweisen und Darstellungsarten der Vorgänge des Stoff- und Wärmeaustausches unter Berücksichtigung der im Ausland gewonnenen Erkenntnisse in einem geschlossenen Ganzen brachte.

Seifen • Öle • Fette • Wachse

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

Neuerscheinung:

FRANZ SKAUPY METALLKERAMIK

Die Herstellung von Metallkörpern aus Metallpulvern
Sintermetallkunde und Metallpulverkunde

4. völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage 1950 / 268 Seiten mit 68 Abbildungen und
30 Zahlentafeln | Ganzleinen DM 19,—

Aus dem Inhalt:

Die Metallpulver / Herstellung und Eigenschaften keramischer Metallkörper / Hochschmelzende Metalle / Sinterhartmetalle / Metalle der Eisengruppe / Metalle mit Schmelzpunkten unter 1300° C. / Kohlenstoff, Silizium, Bor usw. / Lagermetalle / Poröse Metallkörper / Elektrische Kontaktbaustoffe / Sinterkörper

*

Die neue Auflage berücksichtigt die großen Fortschritte der letzten Jahre und auch zahlreiche Arbeiten des Auslandes aus der Kriegszeit. Der allgemeine Aufbau des Buches ist erhalten geblieben, doch hat sich sein Umfang wesentlich vermehrt. Ein neues Kapitel über Sinterkörper, die aus zwei oder mehreren sehr heterogenen Bestandteilen aufgebaut sind, lenkt die Aufmerksamkeit auf eine sehr zukunftsreiche Entwicklung.

Auch das verwandte Gebiet der Halbleiterwiderstände ist ausführlich behandelt.

VERLAG CHEMIE, GMBH., WEINHEIM/BERGSTR.

Soeben erschien:

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von Dr. Ludwig Kratz (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugslektrode bei pH-Untersuchungen

Dieses erste deutschsprachige Werk über die Glaselektrode, das in ständiger Berührung mit der Praxis entstand, berichtet von der erfolgreichen Entwicklung, die die Glaselektrode in den letzten 25 Jahren genommen hat und die dazu beigetragen hat, daß sich die potentiometrische pH-Messung als eine der häufigst angewendeten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden durchgesetzt hat. — Nach grundsätzlichen Betrachtungen über die pH-Definition und die Methodik der elektrometrischen pH-Messung im Lichte der modernen Flüssigkeitstheorie (Teil I) halten sich die Ausführungen über die Glaselektrode an die bewährte Dreiteilung des Stoffes in Grundlagen, Methoden (Teil II) und Anwendungen (Teil III). Teil II läßt eine lose Unterteilung in die mit der Glaselektrode zusammenhängenden chemischen und in physikalisch-meßtechnischen Probleme erkennen. In Teil III werden die präparativen, analytischen, physikalisch-chemischen, kolloidchemischen u. technisch-chemischen Anwendungen besprochen und die Möglichkeiten zur Verwendung der Glaselektrode in der Pharmazie, Biologie, Bakteriologie, Physiologie und Medizin aufgezeigt. Angeschlossen sind einige für die praktische Arbeit wichtige Tabellen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · FRANKFURT/MAIN

In Kürze erscheint:

Praktikum als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von Dozent Dr. Heinrich Thiele (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb. 1950 — Preis ca DM 17,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstiteration und Elektrotiteration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

Für ein erfolgreiches chemisches Arbeiten ist die Kenntnis kolloidchemischer Methoden notwendig. Da dem Studierenden im allgemeinen wenig Zeit für das Praktikum zur Verfügung steht, wird er dieses auf sorgfältige Stoffauswahl Wert legende Buch gern zur Hand nehmen. Trotzdem ist das gesamte Gebiet so umfangreich, daß dem Experimentierenden die Auswahl der Versuche überlassen bleibt. Jeder Abschnitt beginnt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und, soweit möglich, mit einem theoretischen Überblick. Zahlreiche Hinweise auf in Entwicklung befindliche Gebiete sollen den Fortgeschrittenen über das Schulmäßige hinaus zu eigener Forschungsarbeit anregen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · FRANKFURT/MAIN